L. D. LANDAU E. M. LIFŞIŢ

I. 35479
Univ. „Al. I. Cuza" Iaşi
Bibl. Facultăţii de fizică
T. III 8702

FIZICA STATISTICĂ

Ediţia a 3-a, completată de către E. M. Lifşiţ
şi L. P. Pitaevski

Traducere din limba rusă de:
prof. dr. *Gheorghe Ciobanu*
Natalia Fiuciuc

175240
B.C.U. - IASI

EDITURA TEHNICĂ
Bucureşti — 1988

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Л. Д. ЛАНДАУ, Е. М. ЛИФШИЦ

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
ТОМ V

ИЗДАНИЕ 3-Е, ДОПОЛНЕННОЕ Е. М. ЛИФШИЦЕМ И ПИТАЕВКИМ

ИЗДАТЕЛЬСТВО „НАУКА“, МОСКВА, 1978

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

PREFAȚĂ

Pentru ediția de față cartea a fost în întregime revăzută și completată; toată această muncă a fost făcută de mine împreună cu L. P. Pitaevski.

S-au adăugat noi paragrafe privind proprietățile magnetice ale gazelor, termodinamica plasmei degenerate, cristale lichide, teoria fluctuațiilor, a tranzițiilor de fază de ordinul doi și fenomene critice. S-au îmbogățit substanțial capitolele privind corpul solid și simetria cristalelor, în particular s-a făcut o expunere mult mai amănunțită a teoriei reprezentărilor ireductibile ale grupurilor spațiale și aplicațiile lor la fizica stării condensate. S-au revăzut și dezvoltat paragrafe privind teorema de fluctuație-disipare.

În același timp, din ediția de față a cărții au fost excluse cîteva paragrafe care erau consacrate (în ediții mai vechi) lichidelor cuantice și, legat de aceasta, teoriei gazelor cuantice degenerate slab neideale. Fizica lichidelor cuantice, fundamentată și în mare măsură dezvoltată în lucrările experimentale de pionerat ale lui P. L. Kapița și în cele teoretice ale lui L. D. Landau însuși, reprezintă acum un larg domeniu a cărui importanță se întinde mult mai departe decît era la început și anume la studiul izotopilor heliului. Dezvoltarea teoriei lichidelor cuantice trebuie să ocupe acum un loc mai important și într-un curs de fizică teoretică, iar paragrafele consacrate acestei probleme în edițiile precedente ale acestei cărți erau insuficiente.

Această problemă este prezentată în alt volum al acestui curs și este scrisă de L. P. Pitaevski și de mine. În același volum se va dezvolta în detaliu metoda funcțiilor Green și a tehnicii de diagrame, metode care au stat la baza dezvoltării fizicii statistice în ultimele două decenii. Separarea acestor probleme (precum și a unei serii întregi de alte chestiuni) și includerea lor într-un alt volum a fost dictată nu numai de faptul că dimensiunile acestei cărți ar fi fost prea mari, ci și de faptul că (și acest lucru a fost esențial) problemele respective sînt legate de hidrodinamică și de electrodinamica macroscopică (de exemplu, dezvoltarea teoriei microscopice a supraconductibilității nu se poate face fără a discuta și aspectele macroscopice ale teoriei). Din acest motiv, noul volum al acestei cărți trebuie situat după mecanica și electrodinamica mediilor continue.

Prima variantă a cărții de față (care conținea numai statistica clasică), a văzut lumina tiparului în anul 1938. Cititorul modern ar putea să pară surprins că chiar în anii '30 mai era necesară o argumentație privind folosirea metodei generale a lui Gibbs, așa cum reieșea din prefața la prima

ediție a cărții. Clarificarea acestor probleme precum și fundamentarea unei serii întregi de aplicații revine lui Landau, care a deschis un drum nou în fizica statistică.

În sfîrșit, în numele lui L. P. Pitaevski și al meu țin să exprim mulțumiri lui I. E. Dzialoșinski, I. M. Lifșiț și V. L. Pokrovski pentru discutarea amănunțită a problemelor prezentate în ediția de față.

MOSCOVA, MAI 1975 **E. M. Lifșiț**

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CUPRINS

Capitolul I. **Principiile fundamentale ale fizicii statistice** 11

§ 1. Distribuția statistică 11
§ 2. Independența statistică 15
§ 3. Teorema Liouville 18
§ 4. Rolul energiei 20
§ 5. Matricea statistică 22
§ 6. Distribuția statistică în statistica cuantică 28
§ 7. Entropia 31
§ 8. Legea creșterii entropiei 36

Capitolul II. **Mărimi termodinamice** 40

§ 9. Temperatura 40
§ 10. Mișcarea macroscopică 42
§ 11. Procesul adiabatic 44
§ 12. Presiunea 46
§ 13. Lucrul mecanic și căldura 49
§ 14. Funcția termică 51
§ 15. Energia liberă și potențialul termodinamic 52
§ 16. Relații între derivatele mărimilor termodinamice 55
§ 17. Scara termodinamică a temperaturilor 58
§ 18. Procesul Joule-Thomson 59
§ 19. Lucrul mecanic maxim 60
§ 20. Lucrul mecanic maxim efectuat de un corp care se află într-un mediu exterior 62
§ 21. Inegalități termodinamice 65
§ 22. Principiul lui Le Chatelier 67
§ 23. Teorema lui Nernst 70
§ 24. Dependența mărimilor termodinamice de numărul de particule 72
§ 25. Echilibrul unui corp într-un cîmp exterior 75
§ 26. Corp în rotație 76
§ 27. Relații termodinamice în domeniul relativist 78

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul III. **Distribuția Gibbs** 80

§ 28. Distribuția Gibbs 80
§ 29. Distribuția Maxwell 83
§ 30. Distribuția de probabilitate pentru un oscilator 87
§ 31. Energia liberă în distribuția Gibbs 90
§ 32. Teoria termodinamică a perturbațiilor 94
§ 33. Dezvoltarea după puterile lui $\hbar$ 96
§ 34. Distribuția Gibbs pentru corpuri în rotație 102
§ 35. Distribuția Gibbs pentru un număr variabil de particule 104
§ 36. Deducerea relațiilor termodinamice din distribuția Gibbs 106

Capitolul IV. **Gazul ideal** 108

§ 37. Distribuția Boltzmann 108
§ 38. Distribuția Boltzmann în statistica clasică 110
§ 39. Ciocnirea moleculelor 112
§ 40. Gazul ideal în neechilibru 114
§ 41. Energia liberă a gazului Boltzmann ideal 116
§ 42. Ecuația de stare a gazului ideal 117
§ 43. Gazul ideal cu capacitate calorică constantă 120
§ 44. Legea echipartiției 125
§ 45. Gazul ideal monoatomic 127
§ 46. Gazul monoatomic. Influența momentului electronic 130
§ 47. Gazul biatomic cu molecule din atomi diferiți. Rotația moleculelor ... 132
§ 48. Gazul biatomic cu molecule din atomi identici. Rotația moleculelor ... 135
§ 49. Gazul biatomic. Vibrația atomilor 138
§ 50. Gazul biatomic. Influența spinului electronic 140
§ 51. Gazul poliatomic 142
§ 52. Magnetismul gazelor 145

Capitolul V. **Distribuția Fermi și Bose** 150

§ 53. Distribuția Fermi 150
§ 54. Distribuția Bose 151
§ 55. Gazele Fermi și Bose de neechilibru 152
§ 56. Gazele Fermi și Bose ale particulelor elementare 154
§ 57. Gazul electronic degenerat 157
§ 58. Capacitatea calorică a gazului electronic degenerat 160
§ 59. Magnetismul gazului electronic. Cîmpuri slabe 162
§ 60. Magnetismul gazului electronic. Cîmpuri puternice 165
§ 61. Gazul electronic relativist degenerat 167
§ 62. Gazul Bose degenerat 170
§ 63. Radiația termică 173

Capitolul VI. **Corpuri solide** 181

§ 64. Corpuri solide la temperaturi joase 181
§ 65. Corpuri solide la temperaturi înalte 184

§ 66. Formula de interpolare a lui Debye 187
§ 67. Dilatarea termică a solidelor 189
§ 68. Cristale puternic anizotrope 191
§ 69. Oscilaţiile reţelei cristaline 194
§ 70. Densitatea numărului de oscilaţii 198
§ 71. Fononi 201
§ 72. Operatori de creare şi anihilare a fononilor 203
§ 73. Temperaturi negative 206

Capitolul VII. **Gaze neideale** 209

§ 74. Abaterea gazelor de la starea de gaz ideal 209
§ 75. Dezvoltarea după puterile densităţii 213
§ 76. Formula van der Waals 215
§ 77 Legătura coeficientului virial cu amplitudinea de împrăştiere 218
§ 78. Mărimile termodinamice ale plasmei clasice 222
§ 79. Metoda funcţiilor de corelaţie 225
§ 80. Mărimile termodinamice ale plasmei degenerate 227

Capitolul VIII. **Echilibrul fazelor** 232

§ 81. Condiţia de echilibru al fazelor 232
§ 82. Formula Clapeyron-Clausius 235
§ 83. Punctul critic 237
§ 84. Legea stărilor corespondente 240

Capitolul IX. **Soluţii** 242

§ 85. Sisteme compuse din particule diferite 242
§ 86. Regula fazelor 243
§ 87. Soluţii slabe 244
§ 88. Presiunea osmotică 246
§ 89. Contactul fazelor solventului 247
§ 90. Echilibrul în raport cu substanţa dizolvată 249
§ 91. Degajarea de căldură şi variaţia de volum în timpul dizolvării 252
§ 92. Soluţii de electroliţi tari 254
§ 93. Amestecuri de gaze ideale 257
§ 94. Amestecuri de izotopi 259
§ 95. Presiunea vaporilor soluţiilor concentrate 261
§ 96. Inegalităţi termodinamice pentru soluţii 263
§ 97. Curbe de echilibru 265
§ 98. Exemple de diagrame de stare 270
§ 99. Intersecţia curbelor singulare de pe suprafaţa de echilibru 274
§ 100. Gaz şi lichid 275

Capitolul X. **Reacţii chimice** 279

§ 101. Condiţia de echilibru chimic 279
§ 102. Legea acţiunii maselor 280

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

§ 103. Căldura de reacție 283
§ 104. Ionizarea de echilibru 286
§ 105. Echilibrul în raport cu formarea de perechi 287

Capitolul XI. **Proprietățile substanței la densități foarte mari** 289

§ 106. Ecuația de stare a substanței la densități mari 289
§ 107. Echilibrul corpurilor cu masă mare 292
§ 108. Energia corpului gravitațional 297
§ 109. Echilibrul sferei neutronice 300

Capitolul XII. **Fluctuații** 303

§ 110. Distribuția Gauss 303
§ 111. Distribuția Gauss pentru mai multe mărimi 305
§ 112. Fluctuația mărimilor termodinamice fundamentale 308
§ 113. Fluctuații în gazul ideal 314
§ 114. Formula Poisson 316
§ 115. Fluctuații în soluții 318
§ 116. Corelația spațială a fluctuațiilor densității 319
§ 117. Corelația fluctuațiilor densității în gazul degenerat 323
§ 118. Corelația fluctuațiilor în timp 328
§ 119. Corelația temporală a fluctuațiilor mai multor mărimi 331
§ 120. Simetria coeficienților cinetici 333
§ 121. Funcția disipativă 336
§ 122. Descompunerea spectrală a fluctuațiilor 339
§ 123. Susceptibilitatea generalizată 344
§ 124. Teorema de fluctuație-disipare 350
§ 125. Teorema de fluctuație-disipare în cazul mai multor mărimi 355
§ 126. Expresia operatorială a susceptibilității generalizate 359
§ 127. Fluctuațiile curburii moleculelor lungi 361

Capitolul XIII. **Simetria cristalelor** 365

§ 128. Elementele de simetrie ale rețelei cristaline 365
§ 129. Rețeaua Bravais 367
§ 130. Sisteme cristaline 368
§ 131. Clase cristaline 372
§ 132. Grupuri spațiale 374
§ 133. Rețeaua reciprocă 377
§ 134. Reprezentările ireductibile ale grupurilor spațiale 378
§ 135. Simetria în raport cu inversarea timpului 383
§ 136. Proprietățile de simetrie ale oscilațiilor normale ale rețelei cristaline 387
§ 137. Structuri cu periodicitatea uni- și bidimensională 392
§ 138. Funcția de corelație a sistemelor bidimensionale 395
§ 139. Simetria în raport cu orientarea moleculelor 397
§ 140. Cristale lichide nematice și colesterice 398
§ 141. Fluctuații în cristalele lichide 400

Capitolul XIV. **Tranziţii de fază de speţa a doua şi fenomene critice** 404

§ 142. Tranziţii de fază de speţa a doua 404
§ 143. Saltul căldurii specifice 408
§ 144. Influenţa cîmpului extern asupra tranziţiei de fază 412
§ 145. Schimbarea de simetrie la tranziţia de fază de ordinul doi 415
§ 146. Fluctuaţiile parametrului de ordine 425
§ 147. Hamiltonianul efectiv 431
§ 148. Exponenţii critici 435
§ 149. Invarianţa de scară 440
§ 150. Puncte izolate şi puncte critice ale tranziţiei continue 444
§ 151. Tranziţia de fază de ordinul doi în reţeaua bidimensională 448
§ 152. Teoria van der Waals a punctului critic 455
§ 153. Teoria fluctuaţiilor a punctului critic 459

Capitolul XV. **Suprafeţe** 465

§ 154. Tensiunea superficială 465
§ 155. Tensiunea superficială a cristalelor 468
§ 156. Presiunea superficială 470
§ 157. Tensiunea superficială a soluţiilor 472
§ 158. Tensiunea superficială a soluţiilor de electroliţi tari 473
§ 159. Adsorbţia 475
§ 160. Udarea 476
§ 161. Unghiul de racord 478
§ 162. Formarea de germeni la tranziţiile de fază 480
§ 163. Imposibilitatea existenţei fazelor în sisteme unidimensionale 483

BIBLIOTECA DE FIZICĂ

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

NOTAȚII

Semnul $\wedge$ deasupra unei litere indică un operator
Valoarea medie a unei mărimi se notează cu o linie deasupra literei sau cu paranteze unghiulare $\langle \ldots \rangle$ (vezi p. 14)

Spațiul fazelor

p, q — impulsurile și coordonatele generalizate; $dp\,dq = dp_1\,dp_2 \ldots dp_s\,dq_1\,dq_2 \ldots dq_s$ — elementul de volum în spațiul fazelor (s — numărul gradelor de libertate)
$d\Gamma = dp\,dq/(2\pi\hbar)^s$
$\int' \ldots d\Gamma$ — integrala pe toate stările fizic distincte

Mărimi termodinamice

Temperatura T
Volumul V
Presiunea P
Energia E
Entropia S
Funcția termică (entalpia) $W = E + PV$
Energia liberă $F = E - TS$
Potențialul termodinamic (Gibbs) $\Phi = E - TS + PV$
Potențialul termodinamic (macrocanonic) $\Omega = -PV$
Căldurile specifice C_p, C_v (căldurile specifice moleculare c_p, c_v)
Numărul de particule N
Potențialul chimic μ
Coeficientul de tensiune superficială α
Aria suprafeței de separare $\mathcal{S}$
Temperatura este exprimată în toate formulele în unități energetice (pentru a trece la grade vezi pp. 42, 119).

NOTĂ

Trimiterile la numărul paragrafelor și formulelor altor volume ale acestui curs se fac cu cifre romane: I — vol. I, *Mecanica*, 1973; II — vol. II, *Teoria cîmpului*, 1973; III — vol. III, *Mecanica cuantică*, 1974; VIII — vol. VIII, *Electrodinamica mediilor continue*, 1959; IX — vol. IX, *Fizica statistică* p. 2, 1978; X — vol. X, *Cinetica fizică*, 1979. (Toate volumele sînt în l. rusă, dar vezi și traducerile în l. română ale volumelor I, II, III și VIII).

BUJIAS CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL I

PRINCIPIILE FUNDAMENTALE ALE FIZICII STATISTICE

§ 1. Distribuția statistică

Obiectul *fizicii statistice* este studiul legilor specifice care dictează comportarea și proprietățile corpurilor macroscopice, adică ale corpurilor formate dintr-un număr foarte mare de particule — atomi și molecule. Caracterul general al acestor legi nu depinde în mod esențial de tipul mecanicii folosit la descrierea mișcării diferitelor particule ale corpului, adică de faptul că se folosește mecanica clasică sau mecanica cuantică. Totuși, în cele două cazuri, raționamentele necesare pentru a deduce legile statisticii sînt diferite; pentru a ușura expunerea, vom face la început toată discuția presupunînd că este valabilă mecanica clasică.

Scriind ecuațiile de mișcare ale sistemului mecanic — ecuații al căror număr este egal cu numărul gradelor de libertate ale acestuia — și integrîndu-le, putem obține, în principiu, o descriere completă a comportării lui mecanice. Dacă, însă, sistemul considerat, cu toate că se supune legilor mecanicii clasice, are un număr enorm de grade de libertate, pentru a aplica metodele mecanicii este necesar de a scrie și a rezolva un număr corespunzător de ecuații diferențiale, ceea ce în general vorbind este practic imposibil. Trebuie să subliniem că, chiar dacă s-ar putea scrie soluția generală a acestor ecuații, ar fi absolut imposibil de a introduce în ea condițiile inițiale pentru vitezele și coordonatele tuturor particulelor.

La prima vedere s-ar putea trage concluzia că pe măsură ce numărul particulelor crește, proprietățile sistemului mecanic trebuie să devină tot mai complicate și mai încîlcite și că este imposibil de a găsi în comportarea corpurilor macroscopice orice urmă de lege. Totuși, nu este așa, și vom vedea mai departe că într-un sistem cu un număr mare de particule apar legi cu totul speciale.

Aceste legi, numite *statistice*, își au originea chiar în numărul mare de particule din care este compus corpul și nu pot, în nici un caz, să fie reduse, la legi pur mecanice. Particularitatea constă în faptul că ele își pierd orice sens dacă le aplicăm unui sistem mecanic cu un număr mic de grade de liber-

tate. Astfel, cu toate că mișcarea sistemului cu un număr enorm de grade de libertate se supune acelorași legi mecanice ca și un sistem avînd un număr mic de grade de libertate, prezența acestui număr mare de grade de libertate dă naștere la legi calitativ noi.

Importanța fizicii statistice în cadrul fizicii teoretice provine din faptul că, cel mai adesea, în natură avem de-a face cu corpuri macroscopice a căror comportare, pentru motivele menționate mai sus, nu poate fi complet descrisă prin metode pur mecanice; aceste corpuri macroscopice se supun legilor statistice.

Pentru a formula problema fundamentală a statisticii clasice trebuie să introducem mai întîi noțiunea de *spațiu al fazelor*, de care ne vom folosi adesea în cele ce urmează.

Fie un sistem mecanic macroscopic cu s grade de libertate, ceea ce înseamnă că pozițiile punctelor acestui sistem în spațiu se caracterizează prin s coordonate, pe care le vom nota cu literele q_i, unde indicele i ia valorile $1, 2, \ldots, s$. Starea sistemului la un moment dat va fi determinată de valorile celor s coordonate q_i și de s componente ale vitezelor corespunzătoare $\dot{q}_i$. În fizica statistică, pentru a caracteriza starea sistemului se folosesc coordonatele q_i și impulsurile p_i și nu vitezele, această descriere prezentînd anumite avantaje. Diferitele stări ale sistemului se pot reprezenta matematic prin puncte în așa-numitul spațiu al fazelor (care este, se înțelege, o noțiune pur matematică); pe axele de coordonate ale acestui spațiu se iau valorile coordonatelor și impulsurilor sistemului de studiat. Astfel, fiecare sistem are propriul său spațiu al fazelor, numărul de dimensiuni al acestuia fiind egal cu dublul numărului gradelor de libertate. Orice punct din spațiul fazelor care corespunde la valori determinate ale coordonatelor sistemului q_i și ale impulsurilor sale p_i reprezintă o stare determinată a sistemului. Cînd starea sistemului variază în timp, punctul reprezentativ corespunzător din spațiul fazelor (mai departe vom spune simplu, „punctul de fază al sistemului") va descrie o anumită curbă, pe care o vom numi traiectorie de fază.

Fie acum un corp sau un sistem de corpuri macroscopice. Presupunem că sistemul este izolat, adică nu interacționează cu nici un alt corp. Să ne imaginăm că am izolat o anumită parte din acest sistem, totdeauna mică în raport cu întregul sistem, dar totuși macroscopică; este evident că atunci cînd numărul de particule în întregul sistem este foarte mare, numărul de particule în partea separată poate fi de asemenea foarte mare. Aceste părți relativ mici, dar macroscopice, ale sistemului dat le vom numi *subsisteme*. Subsistemul este tot un sistem mecanic, dar el nu mai este izolat, ci, din contră, suferă tot felul de influențe din partea restului sistemului.

Datorită numărului mare de grade de libertate ale restului sistemului, interacțiile cu subsistemul sînt extrem de complicate. Ca urmare, starea subsistemului va varia în timp în mod complicat și cu totul întîmplător.

Soluția exactă a problemei privind comportarea subsistemului este posibilă numai rezolvînd problema de mecanică pentru întreg sistemul, cu alte cuvinte scriind și rezolvînd toate ecuațiile diferențiale ale mișcării cu condițiile inițiale date, problemă care, așa cum s-a menționat mai sus, este practic imposibilă. Însă, din fericire, chiar această variație infinit de complicată a stării subsistemului, care face inaplicabile metodele mecanicii, ne permite să abordăm problema din cu totul alt punct de vedere.

Metoda statistică se bazează esențialmente pe faptul că, datorită marii complexități a acțiunilor exercitate asupra subsistemului de către celelalte părți ale corpului, într-un interval de timp suficient de lung, subsistemul va trece de un mare număr de ori prin toate stările posibile. Mai precis, acest lucru poate fi formulat în modul următor. Să notăm prin $\Delta p\,\Delta q$ un element de „volum" din spațiul fazelor, al subsistemului, corespunzînd valorilor coordonatelor q_i și impulsurilor p_i care se află în intervalele mici Δq_i și Δp_i. Se poate afirma că, în decursul unui interval de timp T, suficient de lung, traiectoria de fază, care este foarte complicată, va trece de un număr foarte mare de ori prin orice element de acest gen al spațiului fazelor. Fie Δt intervalul de timp din timpul total T în decursul căruia subsistemul „se găsește" în elementul de volum $\Delta p\,\Delta q$ din spațiul fazelor[1]. Cînd timpul total T tinde către infinit, raportul $\frac{\Delta t}{T}$ tinde către o limită finită

$$w = \lim_{T\to\infty} \frac{\Delta t}{T}. \tag{1.1}$$

Această mărime poate fi evident considerată ca probabilitatea de a găsi subsistemul la un moment de timp arbitrar în elementul $\Delta p\,\Delta q$ din spațiul fazelor.

Trecînd la un element de volum infinit mic din spațiul fazelor[2]

$$dp\,dq = dp_1\,dp_2 \ldots dp_s\,dq_1\,dq_2 \ldots dq_s \tag{1.2}$$

putem introduce probabilitatea dw a stărilor care sînt reprezentate prin puncte din acest element, adică probabilitatea ca impulsurile p_i și coordonatele q_i să aibă valori care se află în intervalele infinit mici între p_i, q_i și p_i+dp_i, q_i+dq_i. Această probabilitate se poate scrie sub forma

$$dw = \rho(p_1, \ldots, p_s, q_1, \ldots, q_s)\,dp\,dq \tag{1.3}$$

unde $\rho(p_1, \ldots, p_s, q_1, \ldots, q_s)$ este funcție de toate impulsurile și coordonatele (vom folosi notația prescurtată scriind $\rho(p, q)$ sau ρ pur și simplu). Funcția ρ, care joacă rolul „densității" distribuției de probabilitate în spațiul fazelor, se numește *funcție de distribuție statistică* (sau simplu funcție de distribuție) a sistemului respectiv. Evident, funcția de distribuție trebuie să satisfacă *condiția de normare*

$$\int \rho\,dp\,dq = 1 \tag{1.4}$$

(integrala se face pe tot spațiul fazelor), care exprimă faptul simplu că suma probabilităților tuturor stărilor posibile ale sistemului trebuie să fie egală cu unitatea.

Să subliniem acum un fapt care joacă un rol deosebit de important în statistică. Distribuția statistică a unui subsistem oarecare nu depinde de starea inițială a unei părți mici a sistemului, influența acestei stări inițiale pentru un interval de timp suficient de lung fiind complet ștearsă de către celelalte părți mult mai mari. De asemenea, distribuția nu depinde de starea inițială a subsistemului considerat, căci în decursul timpului acesta trece

[1] Pentru prescurtare vom spune adesea că sistemul „se găsește în elementul $\Delta p\,\Delta q$ din spațiul fazelor", înțelegînd prin aceasta că sistemul se află în stări reprezentate prin punctele figurative în acest element din spațiul fazelor.

[2] În cele ce urmează vom nota simbolic prin dp și dq produsul elementelor diferențiale ale tuturor impulsurilor și respectiv ale tuturor coordonatelor.

prin toate stările sale posibile, fiecare din acestea putînd fi luată ca stare inițială. Astfel, se poate găsi distribuția statistică pentru părți mici ale sistemului fără a rezolva problema mecanică pentru acest sistem și a ține seama de condițiile inițiale pentru întreg sistemul.

Problema fundamentală a statisticii constă tocmai în găsirea funcției de distribuție pentru un subsistem. Cînd vorbim de „părți mici" ale unui sistem izolat, vom subînțelege că orice corp macroscopic cu care avem de-a face este un subsistem, adică o parte mică a unui sistem mai mare, pe care îl vom considera izolat și format din sistemul de studiat plus mediul înconjurător.

Dacă problema menționată este rezolvată și distribuția statistică a subsistemului este cunoscută, atunci se pot calcula probabilitățile diferitelor valori ale diverselor mărimi fizice, care depind de starea acestui subsistem (adică de valorile coordonatelor sale q și ale impulsurilor p). Putem calcula de asemenea valorile medii ale oricărei astfel de mărimi $f(p, q)$, înmulțind valorile sale posibile cu probabilitățile corespunzătoare și integrînd pe tot spațiul fazelor, adică sumînd pe toate stările. Notînd valoarea medie cu o literă supraliniată, putem scrie următoarea formulă

$$\overline{f} = \int f(p, q)\rho(p, q)\, dp\, dq, \tag{1.5}$$

cu ajutorul căreia se calculează valorile medii ale diferitelor mărimi fizice cu ajutorul funcției de distribuție[1].

Medierea cu ajutorul funcției de distribuție (sau, cum se spune, *medierea statistică*) ne permite să evităm de a urmări variațiile în timp ale valorilor reale ale mărimii fizice $f(p, q)$. În același timp, este evident că, în acord cu definiția noțiunii de probabilitate introdusă prin formula (1.1), media statistică este echivalentă cu media temporală. Așa stînd lucrurile, urmărind variațiile în timp ale mărimii fizice de care ne interesăm, putem construi funcția $f=f(t)$, după care calculăm valoarea medie temporală conform formulei

$$\overline{f}=\lim_{T\to\infty} \frac{1}{T}\int_0^T f(t)\, dt.$$

Din cele de mai sus este clar că statistica permite de a face deducții și previziuni privind comportarea corpurilor macroscopice, descrierea respectivă avînd un caracter probabilist sau aleator. Prin aceasta statistica se deosebește de mecanică (clasică), ale cărei deducții au toate un caracter univoc. Trebuie totuși să remarcăm că acest caracter probabilist al rezultatelor statisticii clasice nu provine din însăși natura obiectelor studiate, ci numai din faptul că rezultatele se obțin pornind de la un număr de date mai mic decît cel care ar fi necesar pentru o descriere mecanică completă (nu este nevoie să cunoaștem valorile inițiale ale tuturor coordonatelor și impulsurilor).

Practic, totuși, cînd se aplică statistica la studiul corpurilor macroscopice, caracterul său statistic nu apare. Acest lucru provine din faptul că, atunci cînd observăm un corp macroscopic oarecare (care se găsește în condiții externe staționare, adică nedepinzînd de timp) în decursul unui interval de timp suficient de lung, toate mărimile fizice ce caracterizează acest corp

[1] În acest volum vom nota valoarea medie cu o literă supraliniată sau cu paranteze unghiulare: $\overline{f}$ sau $\langle f \rangle$, în funcție exclusiv numai de comoditatea scrierii formulelor; a doua notație este folosită mai mult la scrierea valorilor medii ale expresiilor mai complicate.

se dovedesc a fi practic constante (egale cu valorile lor medii) și numai foarte rar ele pot avea abateri sensibile de la această valoare; se înțelege că este vorba de mărimile macroscopice, adică cele ce caracterizează corpul în întregime sau diferitele sale părți macroscopice și nu particulele individuale[1]. Acest fapt, care este esențial pentru statistică, rezultă din considerații foarte generale (ce vor fi prezentate în paragraful următor) și el este cu atît mai adevărat cu cît corpul considerat este mai mare și mai complicat. În limbajul distribuției statistice, putem spune că, atunci cînd construim funcția de distribuție a probabilităților diferitelor valori ale mărimii $f(p, q)$, această funcție va avea un maxim foarte pronunțat pentru $f=\overline{f}$ și nu va diferi prea mult de zero decît foarte aproape de punctul corespunzător maximului.

În acest fel, statistica, care ne permite să calculăm valorile medii ale mărimilor ce caracterizează corpurile macroscopice, permite de a face predicții care se realizează cu o mare precizie pentru majoritatea părților unui interval de timp suficient de lung astfel încît influența condițiilor inițiale să dispară. În acest sens, prezicerile statisticii capătă practic un caracter determinat și nu un caracter probabilistic. (Avînd în vedere cele de mai sus, cînd vom folosi valorile medii ale mărimilor macroscopice vom omite aproape întotdeauna liniuța de deasupra literei respective.)

Dacă un sistem macroscopic izolat se află într-o stare astfel încît mărimile fizice „macroscopice" referitoare la una din părțile sale (care este ea însăși un corp macroscopic) sînt egale — cu o precizie relativ mare — cu valorile lor medii, se spune că sistemul se află într-o stare de *echilibru statistic* (se mai spune, de asemenea, și *echilibru termodinamic* sau *termic*). Din cele de mai sus se vede că atunci cînd un sistem macroscopic izolat este observat pentru o perioadă de timp suficient de lungă, în cea mai mare parte din acest timp sistemul se va afla în echilibru statistic. Dacă la un moment inițial de timp oarecare sistemul macroscopic izolat nu se găsea în echilibru statistic (de exemplu, dacă el era scos artificial din acest echilibru datorită unor acțiuni externe, apoi era din nou lăsat liber, deci redevenea un sistem izolat), în continuare va tinde obligatoriu către această stare de echilibru. Intervalul de timp în decursul căruia sistemul ajunge la echilibru statistic se numește *timp de relaxare*. Cînd se vorbea mai sus despre intervale de timp suficient de mari, se înțelegea intervale de timp mari în comparație cu timpul de relaxare.

Teoria proceselor legate de trecerea sistemului în stare de echilibru se numește *cinetică*; aceasta nu se examinează în cadrul statisticii, care studiază sisteme ce se află în stare de echilibru statistic.

§ 2. Independența statistică

Subsistemele despre care a fost vorba în § 1 nu sînt sisteme izolate. Din contră, ele sînt în interacție continuă cu celelalte părți ale sistemului. Însă aceste părți, cu toate că sînt mici în raport cu corpul ca întreg, sînt

[1] Să dăm un exemplu care să ne arate cît de precisă este această lege. Dacă într-un gaz oarecare se izolează o porțiune conținînd de exemplu 1/100 mol, abaterea medie relativă a energiei acestei cantități de materie de la valoarea ei medie este aproximativ 10^{-11}. Probabilitatea de a găsi (în cursul unei singure măsurători) o abatere relativă de ordinul 10^{-6} este dată de un număr extraordinar de mic, egal aproximativ cu $10^{-3 \cdot 10^{15}}$.

totodată corpuri macroscopice și putem presupune că, în decursul unor intervale de timp nu prea mari, aceste părți se comportă aproximativ ca sisteme izolate. Într-adevăr, doar particulele subsistemului care se află în imediata apropiere a suprafeței interacționează cu subsistemele vecine. Însă numărul relativ al acestor particule, în raport cu numărul total de particule al subsistemului, descrește rapid pe măsură ce dimensiunile acestuia din urmă cresc; în plus, cînd subsistemul este suficient de mare, energia de interacție cu părțile vecine va fi mică în raport cu energia sa internă. În acest fel se poate spune că subsistemul este cvasiizolat. Să subliniem încă o dată că subsistemul poate fi considerat drept cvasiizolat numai pentru intervale de timp care nu sînt prea lungi. Dacă intervalele de timp sînt lungi, influența interacțiilor asupra subsistemului, oricît de mică ar fi aceasta, se va face simțită în mod obligatoriu. Mai mult, chiar această interacție relativ slabă este cea care va duce în final la realizarea echilibrului statistic.

Faptul că interacțiile diferitelor subsisteme pot fi considerate relativ slabe ne permite să tratăm aceste subsisteme ca fiind statistic independente. *Independența statistică* se referă la faptul că starea în care se găsește unul din subsisteme nu influențează deloc probabilitatea existenței diferitelor stări ale celorlalte subsisteme.

Să considerăm două subsisteme oarecare și fie $dp^{(1)}\,dq^{(1)}$ și $dp^{(2)}\,dq^{(2)}$ elementele de volum corespunzătoare în spațiul fazelor. Dacă considerăm ansamblul celor două subsisteme ca un subsistem compus, din punct de vedere matematic independența statistică a subsistemelor înseamnă că probabilitatea ca sistemul compus să se afle în elementul de volum din spațiul fazelor $dp^{(12)}\,dq^{(12)}=dp^{(1)}\,dq^{(1)}\cdot dp^{(2)}\,dq^{(2)}$ se poate scrie cu produsul probabilităților de a găsi fiecare din cele două subsisteme în volumele $dp^{(1)}\,dq^{(1)}$ și, respectiv, $dp^{(2)}\,dq^{(2)}$; mai mult, fiecare din aceste probabilități depinde numai de impulsurile și coordonatele subsistemului respectiv. În acest fel, putem scrie

$$\rho_{12}\,dp^{(12)}\,dq^{(12)}=\rho_1\,dp^{(1)}\,dq^{(1)}\cdot\rho_2\,dp^{(2)}\,dq^{(2)}$$

sau

$$\rho_{12}=\rho_1\rho_2 \tag{2.1}$$

unde ρ_{12} este distribuția statistică a subsistemului compus, iar ρ_1 și ρ_2 sînt funcțiile de distribuție ale subsistemelor componente; relații analoge se pot scrie și în cazul mai multor subsisteme[1].

Evident că și reciproca este de asemenea adevărată: dacă distribuția de probabilitate a existenței unui subsistem compus se descompune într-un produs în care fiecare din factori depinde numai de mărimi ce depind de una din părțile sistemului, aceste părți sînt statistic independente, iar fiecare din acești factori este proporțional cu probabilitatea stărilor părții respective.

Dacă f_1 și f_2 sînt două mărimi fizice care se referă la două subsisteme diferite, atunci din (2.1) și formula de definiție a valorilor medii (1.5), rezultă direct că valoarea medie a produsului f_1f_2 este egală cu produsul valorilor medii a fiecăreia din mărimile f_1 și f_2

$$\overline{f_1f_2}=\bar{f}_1\cdot\bar{f}_2. \tag{2.2}$$

[1] Cu condiția evidentă ca totalitatea acestor subsisteme să fie *încă* o mică parte a unui sistem izolat.

Să considerăm o mărime fizică oarecare f referitoare la un anumit corp macroscopic sau la una din părțile sale. În decursul timpului această mărime variază, oscilînd în jurul valorii sale medii. Să introducem o mărime ce caracterizează în medie lărgimea intervalului acestei variații. Valoarea medie a diferenței $\Delta f = f - \bar{f}$ nu poate fi luată ca o astfel de caracteristică, deoarece mărimea f se abate de la valoarea sa medie cînd de o parte cînd de alta, și valoarea medie a diferenței $f - \bar{f}$ (care este cînd pozitivă, cînd negativă) se dovedește a fi nulă, oricît de mari ar fi abaterile lui f de la valoarea sa medie. Este comod de luat drept caracteristică a acestei abateri valoarea medie a pătratului acestei diferențe. Mărimea $(\Delta f)^2$ fiind întotdeauna pozitivă, valoarea sa medie nu tinde către zero decît dacă mărimea însăși tinde către zero; cu alte cuvinte, această valoare este mică numai dacă abaterile mari ale lui f de la valoarea medie $\bar{f}$ sînt foarte puțin probabile. Mărimea $\langle (\Delta f)^2 \rangle^{1/2}$ se numește *fluctuație pătratică medie* a mărimii f. Dezvoltînd pătratul $(f - \bar{f})^2$, găsim că

$$\langle (\Delta f)^2 \rangle = \overline{f^2} - \bar{f}^2, \tag{2.3}$$

adică fluctuația pătratică medie este egală cu diferența între media pătratului mărimii respective și pătratul mediei.

Raportul $\langle (\Delta f)^2 \rangle^{1/2} / \bar{f}$ se numește *fluctuație relativă* a mărimii f. Cu cît acest raport este mai mic, cu atît mai puțin timp petrece sistemul în stări pentru care valoarea mărimii f se abate sensibil de la valoarea ei medie.

Vom arăta că fluctuația relativă a mărimilor fizice descrește rapid pe măsură ce dimensiunile (sau numărul de particule) corpului la care se referă cresc. Să începem prin a observa că majoritatea mărimilor interesante din punct de vedere fizic sînt aditive; această aditivitate decurge din faptul că diversele părți ale corpului sînt cvasiizolate și se exprimă prin faptul că valoarea acestei mărimi pentru corpul întreg este egală cu suma valorilor pentru diversele sale părți (macroscopice). Într-adevăr, deoarece, de exemplu, energiile interne ale acestor părți sînt mult mai mari decît energiile de interacție, energia întregului corp poate, cu o precizie suficientă, să fie considerată ca suma energiilor părților componente.

Fie f o astfel de mărime aditivă. Să ne imaginăm că am împărțit corpul într-un număr N mare de părți mici aproape identice. Atunci

$$\bar{f} = \sum_{i=1}^{N} \bar{f}_i$$

unde $\bar{f}_i$ se referă la diferitele părți ale corpului.

Este clar că, o dată cu creșterea dimensiunilor corpului, $\bar{f}$ rămîne aproximativ proporțională cu N. Mai departe, să definim abaterea pătratică medie a mărimii f. Avem

$$\langle (\Delta f)^2 \rangle = \langle (\sum_i \Delta f_i)^2 \rangle.$$

Dar, în baza independenței statistice a diferitelor părți ale corpului, valoarea medie a produselor

$$\overline{\Delta f_i \, \Delta f_k} = \overline{\Delta f_i} \cdot \overline{\Delta f_k} = 0 \quad (i \neq k)$$

(deoarece fiecare $\overline{\Delta f_i}=0$). Prin urmare,

$$\langle(\Delta f)^2\rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle(\Delta f_i)^2\rangle. \tag{2.4}$$

De aici rezultă că, pe măsură ce N crește, media pătratului $\langle(\Delta f)^2\rangle$ de asemenea va crește proporțional cu N. În acest fel, fluctuația relativă devine invers proporțională cu $\sqrt{N}$

$$\frac{\langle(\Delta f)^2\rangle^{1/2}}{\overline{f}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{2.5}$$

Pe de altă parte, dacă împărțim un corp omogen în mici domenii, este evident că numărul acestor domenii va fi proporțional cu numărul total de particule (molecule) ale corpului. Rezultatul obținut poate fi astfel formulat și în felul următor: fluctuația relativă a oricărei mărimi aditive f descrește proporțional cu inversul rădăcinii pătrate a numărului de particule ale corpului macroscopic. Astfel, dacă numărul de particule este suficient de mare, mărimea f poate fi considerată practic ca fiind independentă de timp și egală cu valoarea sa medie. Această concluzie a fost deja folosită în paragraful precedent.

§ 3. Teorema Liouville

Să revenim acum la studiul proprietăților funcției de distribuție statistică.

Să presupunem că observăm un anumit subsistem în decursul unui interval de timp suficient de mare. Să împărțim acest interval de timp într-un număr foarte mare (la limită, infinit) de mici intervale identice, cu diviziunile la $t_1, t_2, \ldots$. În fiecare din aceste momente subsistemul considerat este reprezentat în spațiul său al fazelor printr-un punct (să notăm aceste puncte cu $A_1, A_2, A_3, \ldots$). Totalitatea punctelor obținute este repartizată în spațiul fazelor cu o densitate care, la limită, este proporțională în orice punct cu valoarea funcției de distribuție $\rho(p, q)$, această funcție permițîndu-ne să determinăm probabilitățile diverselor stări ale subsistemului.

În loc de a considera punctele ce reprezintă stările unui subsistem la diverse momente $t_1, t_2, \ldots$, se poate — fapt care este pur formal — să considerăm simultan un număr mare (la limită, infinit) de subsisteme identice[1], care se găsesc la un moment oarecare (să spunem $t=0$) în stările reprezentate prin punctele $A_1, A_2, \ldots$

Să urmărim mișcarea ulterioară a punctelor de fază care reprezintă stările acestor subsisteme și aceasta în intervale de timp nu prea mari, așa fel încît subsistemele cvasiizolate să poată fi considerate ca izolate. Deplasarea punctelor de fază va fi atunci dictată de ecuațiile mecanicii, care nu conțin decît impulsurile și coordonatele particulelor subsistemului respectiv.

Este evident că la orice moment t, ca și la momentul $t=0$, toate aceste puncte vor fi repartizate în spațiul fazelor conform cu aceeași funcție de

[1] Un astfel de ansamblu imaginat de sisteme identice se numește de obicei *ansamblu statistic*.

distribuție $\rho(p, q)$. Cu alte cuvinte, punctele de fază se deplasează în timp în așa fel încît densitatea distribuției rămîne invariabilă în orice punct, această densitate fiind proporțională cu valoarea corespunzătoare a lui ρ.

În mod pur formal, această deplasare a punctelor de fază poate fi considerată ca un curent staționar de „gaz" în spațiul fazelor cu $2s$ dimensiuni și i se poate aplica binecunoscuta ecuație de continuitate exprimînd invarianța numărului total de „particule" (aici, puncte de fază) ale gazului. Ecuația obișnuită de continuitate are forma

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0$$

(ρ este densitatea, $\mathbf{v}$ viteza gazului), iar pentru curgerea staționară

$$\operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0.$$

Generalizarea ultimei ecuații în cazul unui spațiu cu $2s$ dimensiuni se scrie

$$\sum_{i=1}^{2s} \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho v_i) = 0.$$

În cazul nostru „coordonatele" x_i sînt coordonatele q și impulsurile p, iar „vitezele" $v_i = \dot{x}_i$ sînt derivatele în raport cu timpul $\dot{q}$ și $\dot{p}$, determinate de ecuațiile mecanicii. Astfel, avem

$$\sum_{i=1}^{s}\left[\frac{\partial}{\partial q_i}(\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i}(\rho \dot{p}_i)\right] = 0.$$

Efectuînd calculul derivatelor, vom obține

$$\sum_{i=1}^{s}\left[\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i}\right] + \rho \sum_{i=1}^{s}\left[\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}\right] = 0. \tag{3.1}$$

Scriind ecuațiile mecanicii sub formă hamiltoniană

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i},$$

unde $H(p, q)$ este funcția Hamilton a subsistemului examinat, observăm că

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} = -\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}.$$

Din acest motiv, al doilea termen din ecuația (3.1) este identic nul. În acest fel, avem

$$\frac{d\rho}{dt} = \sum_{i=1}^{s}\left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i}\dot{p}_i\right) = 0. \tag{3.2}$$

Am ajuns astfel la următoarea concluzie foarte importantă: funcția de distribuție este constantă pe traiectoriile de fază ale subsistemului (*teorema lui Liouville*); reamintim că deoarece vorbim despre subsisteme cvasiizolate, rezultatul obținut este valabil numai pentru intervale de timp care nu sînt prea mari și în decursul cărora subsistemul se comportă cu o mare precizie ca și cum ar fi fost izolat.

§ 4. Rolul energiei

Din teorema lui Liouville rezultă direct că funcția de distribuție trebuie să se exprime numai prin astfel de combinații ale variabilelor p și q, care, în timpul evoluției subsistemului, ca sistem izolat, să rămînă constante. Aceste combinații — așa numiții invarianți mecanici sau *integralele mișcării*, sînt, după cum se știe, integralele prime ale mișcării. Prin urmare, se poate afirma că funcția de distribuție, fiind funcție de invarianții mecanici, este ea însăși o integrală primă.

Se poate reduce considerabil numărul integralelor prime de care poate depinde funcția de distribuție. În acest scop să reamintim că funcția de distribuție ρ_{12} pentru un sistem compus format din două subsisteme este egală cu produsul funcțiilor de distribuție ρ_1 și ρ_2 ale celor două subsisteme separate: $\rho_{12}=\rho_1\rho_2$. De aceea

$$\ln \rho_{12}=\ln \rho_1+\ln \rho_2 \tag{4.1}$$

adică logaritmul funcției de distribuție este o mărime aditivă. Am ajuns astfel la concluzia că logaritmul funcției de distribuție trebuie să fie nu numai o integrală primă a mișcării, ci chiar o integrală primă aditivă.

După cum se știe din mecanică, există în total șapte integrale prime aditive ale mișcării: energia, trei componente ale vectorului impuls total și trei componente ale vectorului moment cinetic total. Să notăm aceste mărimi pentru subsistemul a (ca funcții de coordonatele și impulsurile particulelor subsistemului respectiv) prin $E_a(p, q)$, $\mathbf{P}_a(p, q)$, $\mathbf{M}_a(p, q)$. Singura combinație aditivă a acestor mărimi este combinația liniară de forma

$$\ln \rho_a=\alpha_a+\beta E_a(p, q)+\gamma \mathbf{P}_a(p, q)+\delta \mathbf{M}_a(p, q) \tag{4.2}$$

cu coeficienții constanți α_a, β, γ și δ, iar β, γ și δ trebuie să fie aceiași pentru toate subsistemele unui sistem izolat dat.

La studiul detaliat al distribuției (4.2) vom reveni ulterior (capitolul III). Pentru moment este important faptul că coeficientul α_a este o simplă constantă de normare, care se determină din condiția $\int \rho_a \, dp^{(a)} \, dq^{(a)}=1$. Constantele β, γ și δ sînt în total șapte mărimi independente și pot fi, evident, determinate cu ajutorul a șapte valori constante ale integralelor prime aditive ale sistemului izolat total.

Ajungem astfel la o concluzie foarte importantă pentru fizica statistică: valorile integralelor prime aditive — energie, impuls și moment cinetic — determină complet proprietățile statistice ale sistemului izolat, adică distribuția statistică a tuturor subsistemelor sale și, prin urmare, valoarea medie a tuturor mărimilor fizice respective. Aceste șapte integrale prime aditive ale mișcării înlocuiesc nenumăratele date (condițiile inițiale) cerute pentru o descriere mecanică.

Considerațiile precedente ne permit să stabilim imediat o funcție de distribuție simplă pentru un sistem izolat, funcție aptă de a descrie proprietățile sale statistice. Deoarece, așa cum am văzut, valorile integralelor prime neaditive ale mișcării nu influențează proprietățile sistemului, ne putem folosi de o funcție ρ care să nu depindă decît de integralele prime aditive și care să satisfacă teorema lui Liouville. Cea mai simplă din aceste funcții este

funcția ρ=const. în toate punctele spațiului fazelor, corespunzînd valorilor date și constante ale energiei (E_0), impulsului ($\mathbf{P}_0$) și momentului cinetic ($\mathbf{M}_0$) ale sistemului (independent de valorile integralelor neaditive) și $\rho=0$ pentru toate celelalte puncte. Este evident că funcția astfel determinată e constantă pe traiectoriile de fază ale sistemului, cu alte cuvinte că ea satisface teorema lui Liouville.

Această formulare nu este întrutotul exactă. Într-adevăr, mulțimea punctelor determinate de ecuațiile

$$E(p, q)=E_0,\ \mathbf{P}(p, q)=\mathbf{P}_0,\ \mathbf{M}(p, q)=\mathbf{M}_0 \tag{4.3}$$

formează o anumită varietate cu $2s-7$ dimensiuni (și nu cu $2s$ dimensiuni cum este spațiul fazelor). Din acest motiv, pentru ca integrala $\int \rho\, dp\, dq$ să nu fie nulă, trebuie ca funcția $\rho(p, q)$ să fie infinită în aceste puncte. Funcția de distribuție a unui sistem izolat trebuie deci să aibă forma următoare

$$\rho=\text{const.}\ \delta(E-E_0)\,\delta(\mathbf{P}-\mathbf{P}_0)\,\delta(\mathbf{M}-\mathbf{M}_0). \tag{4.4}$$

Prezența funcției[1] δ face ca ρ să fie zero în toate punctele spațiului fazelor în care cel puțin una din mărimile E, $\mathbf{P}$, $\mathbf{M}$ nu este egală cu valoarea sa dată E_0, $\mathbf{P}_0$, $\mathbf{M}_0$. Integrala lui ρ pe un volum oarecare din spațiul fazelor, care conține cel puțin o parte din varietatea de puncte menționate mai sus, este finită. Distribuția (4.4) se numește *distribuție microcanonică*[2].

Impulsul și momentul cinetic ale unui sistem izolat sînt legate de mișcarea acestuia ca întreg — mișcarea de translație uniformă și mișcarea de rotație uniformă.

Din acest motiv se poate spune că starea statistică a unui sistem ce efectuează o mișcare dată nu depinde decît de energia acestuia. Astfel, în fizica statistică energia joacă un rol special.

Pentru a exclude complet din considerațiile noastre ulterioare impulsul și momentul cinetic, putem utiliza următorul artificiu: ne imaginăm că sistemul se găsește într-o „cutie" rigidă și luăm un sistem de coordonate astfel încît „cutia" să fie în repaus. În aceste condiții impulsul și momentul cinetic nu vor mai fi, în general, integrale prime și singura integrală primă aditivă rămîne energia; în același timp, prezența „cutiei" nu va influența desigur proprietățile statistice ale părților mici ale sistemului (subsistemele). Astfel, pentru logaritmii funcțiilor de distribuție ale subsistemelor în locul lui (4.2) vom avea expresii și mai simple încă

$$\ln \rho_a=\alpha_a+\beta E_a(p, q). \tag{4.5}$$

Distribuția microcanonică pentru întreg sistemul se va scrie sub forma

$$\rho=\text{const.}\ \delta(E-E_0). \tag{4.6}$$

Pînă aici am presupus că orice sistem izolat se află în stare de echilibru statistic. Cu alte cuvinte, l-am considerat în intervale de timp mult superioare

[1] Pentru definiția și proprietățile funcției δ vezi de exemplu, vol. III, § 5.

[2] Să mai subliniem încă o dată că această distribuție nu este nicidecum distribuția statistică reală pentru un sistem izolat. A lua această distribuție ca fiind cea reală echivalează cu a afirma că traiectoriile de fază ale unui sistem izolat în decursul unui timp suficient de lung vor trece oricît de aproape vrem de un punct oarecare al varietății determinate de ecuațiile (4.3). Însă această afirmație (cunoscută sub numele de *ipoteza ergodică*) nu este în general valabilă.

timpului de relaxare. În practică, totuși, de obicei apare necesitatea de a examina sistemul în decursul unui interval de timp comparabil sau chiar mai mic decît timpul de relaxare.

Pentru sistemele mari acest lucru devine posibil datorită existenței, alături de echilibrul statistic complet al întregului sistem izolat, a așa numitelor stări de echilibru incomplet (sau parțial).

Într-adevăr, timpul de relaxare crește cu dimensiunile sistemului. Datorită acestui fapt, diferitele părți mici ale sistemului ajung la echilibru mai repede decît sistemul întreg. Aceasta înseamnă că diferitele părți mici ale sistemului sînt descrise de către propriile lor funcții de distribuție de tipul (4.2), însă cu valori diferite ale parametrilor distribuției β, γ, δ. Se spune în acest caz că sistemul se află în *echilibru incomplet*. Cu timpul, echilibrul incomplet se transformă încetul cu încetul în echilibru complet, parametrii β, γ și δ pentru fiecare parte mică variind lent în timp și devenind, în final, aceiași pentru întreg sistemul izolat.

Adesea avem de-a face cu echilibrul incomplet de alt tip. Acest echilibru incomplet provine nu din faptul că timpii de relaxare ai sistemului întreg și ai părților sale sînt foarte diferiți, ci din diferența dintre vitezele proceselor care au loc în întreg sistemul. Echilibrul incomplet într-un amestec de mai multe substanțe care reacționează chimic poate servi drept un astfel de exemplu. Ca urmare a vitezei mici cu care se desfășoară reacțiile chimice, echilibrul cu privire la mișcarea moleculelor se stabilește în general mult mai rapid decît echilibrul în raport cu transformările mutuale ale moleculelor, adică în raport cu compoziția amestecului. Aceasta ne permite să considerăm echilibrul incomplet al unui amestec ca o stare de echilibru (în realitate de neechilibru) pentru o compoziție chimică dată.

Prezența echilibrului incomplet ne permite să introducem noțiunea de *stare macroscopică* a sistemului. Se numește descriere macroscopică a unui sistem, spre deosebire de descrierea mecanică microscopică (adică dîndu-se coordonatele și impulsurile tuturor particulelor din sistem), o descriere în care se dau valorile medii ale mărimilor fizice ce desemnează una din stările sale de echilibru incomplet. De exemplu, acestea pot fi valorile medii ale mărimilor ce caracterizează părți suficient de mici, însă macroscopice, ale sistemului, fiecare din acestea fiind considerată în echilibru complet.

§ 5. Matricea statistică

Trecînd la studiul particularităților statisticii cuantice, trebuie să observăm încă de la bun început că ar fi tot atît de fără speranță ca și în cazul clasic de a aborda problema determinării comportării unui corp macroscopic dintr-un punct de vedere pur mecanic. O astfel de metodă ar necesita rezolvarea ecuației lui Schrödinger pentru un sistem care conține toate particulele corpului; această problemă este chiar mai complicată decît integrarea ecuațiilor clasice de mișcare. Însă, chiar dacă ar fi posibil de a obține soluția ecuației Schrödinger pentru anumite sisteme particulare, va fi absolut imposibil de a alege și a scrie soluția particulară care corespunde condițiilor concrete ale problemei, această soluție fiind caracterizată prin valorile date ale unei cantități enorme de numere cuantice diverse. Mai mult, așa cum vom vedea

mai jos, noțiunea de stare staționară pentru un corp macroscopic devine în acest caz convențională; acest fapt are o mare importanță principială.

Să scoatem mai întîi în evidență, din punct de vedere pur cuantic, anumite particularități ce caracterizează un corp macroscopic în raport cu sistemele compuse dintr-un număr relativ mic de particule.

Aceste particularități sînt determinate, în principal, de distribuția foarte densă a nivelelor în spectrul valorilor proprii ale energiei unui corp macroscopic. Motivul unei astfel de densități mari este ușor de înțeles dacă observăm că, datorită numărului enorm de particule din sistem, energia poate fi „repartizată" pe diversele particule într-o infinitate de moduri. Relația ce există între acest fapt și densitatea mare a nivelelor de energie devine evidentă dacă considerăm, de exemplu, un corp macroscopic ca fiind un „gaz" compus din N particule care nu interacționează între ele și care se află într-o incintă de un anumit volum. Nivelele de energie ale unui astfel de sistem reprezintă simplu suma energiilor diverselor particule, energia fiecărei particule luînd o infinitate de valori discrete[1]. Este evident că atunci cînd alegem în toate modurile posibile valorile celor N termeni ai acestei sume, oricărui domeniu perceptibil și finit al spectrului îi va corespunde un număr enorm de valori posibile ale energiei sistemului și care, prin urmare, vor fi vecine unele cu altele.

Se poate arăta [vezi (7.18)] în general că numărul nivelelor pentru un interval finit al spectrului de energie al unui corp macroscopic crește cu numărul de particule ale acestui corp, după o lege exponențială și distanța dintre nivele se exprimă printr-un număr de ordinul 10^{-N} (unde N este un număr de același ordin de mărime cu numărul de particule ale corpului), unitatea de măsură a energiei folosită aici neavînd nici o importanță, căci diferența între diversele unități nu joacă nici un rol pentru un număr atît de mic[2].

Ca urmare a densității enorme a nivelelor de energie, un corp macroscopic nu se poate afla într-o stare riguros staționară. Mai întîi de toate este evident că valoarea energiei unui sistem este determinată pînă la o mărime de ordinul energiei de interacție a sistemului cu corpurile exterioare. Însă aceasta este infinit superioară distanței dintre nivele și aceasta nu numai pentru sistemele „evasiizolate", ci și pentru sistemele care — din orice punct de vedere — ar putea fi considerate ca riguros izolate. În natură nu există, evident, sisteme complet izolate, a căror interacție cu orice alt corp să fie nulă; orice interacție reziduală, oricît de mică ar fi considerată aceasta pentru a nu influența proprietățile sistemului, va fi încă infinit de mare în raport cu intervalele infinit de mici ale spectrului său energetic.

Există, însă, și un alt motiv profund pentru care un corp macroscopic nu poate, de fapt, să se găsească într-o stare staționară. În mecanica cuantică,

---

[1] Distanța între nivelele de energie vecine ale unei particule sînt invers proporționale cu pătratul dimensiunilor liniare L ale volumului în care se află acesta ($\sim \hbar^2/mL^2$, unde m este masa particulei, iar $\hbar$ o constantă cuantică, constanta lui Planck împărțită la 2π).

[2] Trebuie atras atenția asupra faptului că cele de mai sus nu pot fi aplicate și părții de început a spectrului de energie; distanțele dintre primele nivele de energie ale unui corp macroscopic pot nici să nu depindă de dimensiunile corpului. Însă acest fapt nu influențează asupra concluziilor ulterioare; într-adevăr, fiind raportate la o particulă, distanțele între primele nivele ale unui corp macroscopic sînt extrem de mici și densitatea respectivă poate fi obținută pentru energii infime dacă ele sînt raportate la o particulă.

starea unui sistem descris printr-o anumită funcție de undă apare ca urmare a unui anumit proces de interacție a sistemului cu un alt sistem, care se supune — cu o precizie suficientă — legilor mecanicii clasice. În această situație, realizarea stării staționare are anumite particularități. În acest caz trebuie să distingem între valoarea energiei sistemului înainte de interacție E și energia E' a stării care apare ca rezultat al interacției. După cum se știe (vezi vol. III, § 44), nedeterminările ΔE și $\Delta E'$ ale mărimilor E și E' sînt legate de durata Δt a procesului de interacție prin relația

$$|\Delta E' - \Delta E| \sim \frac{\hbar}{\Delta t}.$$

Ambele nedeterminări ΔE și $\Delta E'$, în general, sînt de același ordin de mărime și nu se poate afirma că $\Delta E' \ll \Delta E$. De aceea, putem avea și $\Delta E' \sim \hbar/\Delta t$. Dar pentru ca o stare să poată fi considerată staționară, nedeterminarea $\Delta E'$ trebuie să fie mică în raport cu distanța dintre nivelele vecine. Ca urmare a micimii acesteia din urmă, vedem că pentru a face ca un corp macroscopic să treacă într-o stare staționară determinată, ar trebui un timp incomensurabil $\Delta t \sim \hbar/\Delta E'$. Cu alte cuvinte, ajungem din nou la imposibilitatea realizării unei stări pur staționare pentru un corp macroscopic.

În general, starea unui corp macroscopic nu poate fi descrisă cu ajutorul unei funcții de undă, căci, de fapt, rezerva posibilă de date privind starea unui astfel de corp este departe de a corespunde unui ansamblu total de date indispensabile pentru obținerea unei funcții de undă. Situația aici este foarte asemănătoare cu cea care se întîlnește în fizica statistică clasică, unde nu se poate ține cont de condițiile inițiale ale tuturor particulelor din sistem, iar acest lucru duce la imposibilitatea unei descrieri mecanice precise a acestuia din urmă; de altfel analogia nu este completă, căci — așa cum am văzut — imposibilitatea realizării unei descrieri cuantice complete și absența unei funcții de undă care să descrie corpurile macroscopice are cauze mult mai profunde.

Descrierea cuantică bazată pe un ansamblu incomplet de date asupra sistemului se realizează, după cum se știe, cu ajutorul *matricei densității* (vezi vol. III, § 14). Cunoașterea matricei densității permite calculul valorii medii a oricărei mărimi ce caracterizează sistemul, precum și al probabilităților diferitelor valori ale acestor mărimi. O descriere incompletă se caracterizează astfel prin faptul că rezultatele diverselor măsurători, care pot fi prevăzute cu o anumită probabilitate grație cunoașterii matricei densității, ar putea fi poate prevăzute într-un mod mai sigur, sau chiar în întregime sigur, datorită cunoașterii unui ansamblu complet de date asupra sistemului, suficiente pentru a găsi funcția sa de undă.

Nu ne vom opri aici să scriem formulele cunoscute din mecanica cuantică referitoare la matricea densității în reprezentarea coordonatelor, căci, de fapt, această reprezentare nu este folosită în fizica statistică. Vom arăta, totuși, în ce mod se poate introduce matricea densității direct în reprezentarea energiei, reprezentare care este indispensabilă aplicațiilor statistice.

Să examinăm un anumit subsistem, pentru care să introducem noțiunea de „stări staționare" ca fiind stările obținute cînd neglijăm complet interacțiile acestui subsistem cu părțile înconjurătoare ale sistemului izolat. Fie $\psi_n(q)$ funcțiile de undă normate ale acestor stări (fără factorul de timp), unde q

notează simbolic ansamblul tuturor coordonatelor subsistemului, iar indicele n ansamblul tuturor numerelor cuantice indicînd diversele stări staționare; energia acestor stări o vom nota prin E_n.

Să presupunem că la un anumit moment subsistemul se găsește într-o stare descrisă complet prin funcția de undă ψ. Aceasta poate fi dezvoltată după funcțiile $\psi_n(q)$ care formează un sistem complet. Să scriem această devoltare sub forma

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n. \tag{5.1}$$

Așa cum se știe, valoarea medie a oricărei mărimi f în starea dată poate fi calculată cu ajutorul formulei

$$\bar{f} = \sum_{nm} c_n^* c_m f_{nm} \tag{5.2}$$

unde

$$f_{nm} = \int \psi_n^* \hat{f} \psi_m \, dq \tag{5.3}$$

sînt elementele de matrice ale mărimii f ($\hat{f}$ este operatorul corespunzător).

Trecerea de la descrierea cuantică completă la descrierea incompletă echivalează, într-un anumit sens, cu medierea după diferitele sale funcții de undă ψ. Ca rezultat al unei astfel de medieri, produsele $c_n^* c_m$ vor da un ansamblu dublu (cu doi indici) de anumite mărimi pe care le vom nota cu w_{mn} și care nu pot fi exprimate sub forma unui produs formînd un ansamblu obișnuit. Valoarea medie a mărimii f se exprimă acum printr-o formulă de tipul

$$\bar{f} = \sum_{mn} w_{mn} f_{nm}. \tag{5.4}$$

Totalitatea mărimilor w_{mn} (care sînt în general funcții de timp) reprezintă matricea densității în reprezentarea energiei; în statistică ea se numește *matrice statistică*[1].

Dacă privim w_{mn} ca elementele de matrice ale unui anumit *operator statistic* $\hat{w}$, atunci suma $\sum_n w_{mn} f_{nm}$ va fi elementul de matrice diagonal al produsului operatorilor $\widehat{wf}$, iar valoarea medie $\bar{f}$ se va scrie sub forma urmei Tr (suma elementelor diagonale) ale acestui operator

$$\bar{f} = \sum_n (\widehat{wf})_{nm} = \mathrm{Tr}\ (\widehat{wf}). \tag{5.5}$$

Acest mod de scriere prezintă avantajul de a permite efectuarea calculelor cu ajutorul unui ansamblu complet, dar arbitrar, de funcții de undă ortonormate: urma operatorului nu depinde de alegerea sistemului de funcții în raport cu care se determină elementele de matrice (v. vol. III, § 12).

---

[1] Ne referim mereu la reprezentarea energiei deoarece aceasta este cea folosită în fizica statistică. Totuși, nu am folosit deloc faptul că ψ_n sînt funcțiile de undă ale stărilor staționare. De aceea, este clar că aceeași metodă poate fi folosită pentru a determina matricea densității în raport cu orice alt sistem complet de funcții de undă.

Putem indica astfel că matricea obișnuită a densității în reprezentarea coordonatelor $\rho(q,q')$ (v. vol. III, § 14) se exprimă prin matricea w_{mn} conform formulei

$$\rho(q, q') = \sum_{mn} w_{mn} \psi_n^*(q') \psi_m(q).$$

Celelalte expresii cuantice conținînd c_n trebuie să sufere aceleași modificări; de fiecare dată produsele $c_n^* c_m$ trebuie să fie înlocuite prin „valorile lor medii" w_{mn}

$$c_n^* c_m \to w_{mn}.$$

Astfel, probabilitatea ca subsistemul să se găsească în cea de a n-a stare va fi egală cu elementul diagonal corespunzător w_{nn} al matricei densității (în loc de modulul pătrat al lui $c_n^* c_n$). Este evident că aceste elemente, pe care le vom nota în continuare cu w_n, sînt întotdeauna pozitive

$$w_n = w_{nn} > 0 \tag{5.6}$$

și satisfac condiția de normare

$$\operatorname{Tr} \hat{w} = \sum_n w_n = 1 \tag{5.7}$$

(corespunzător condiției $\sum_n |c_n|^2 = 1$).

Este necesar să subliniem că medierea după diverse stări ψ, pe care am folosit-o mai înainte pentru a trece de la o descriere cuantică completă la o descriere incompletă, are un sens foarte convențional. În particular, ar fi cu totul inexact să considerăm că descrierea cu ajutorul matricei densității corespunde faptului că subsistemul să se poată găsi, cu probabilități diferite, în diferite stări ψ și ca medierea să se facă cu aceste probabilități; o astfel de afirmație se dovedește a fi în contradicție cu principiile fundamentale ale mecanicii cuantice.

Stările unui sistem cuantic descrise cu ajutorul unei funcții de undă se numesc, cîteodată, *stări pure* spre deosebire de cele descrise prin matricea densității și care se numesc *stări mixte*. Trebuie acordată toată atenția înțelegerii corecte a acestui fapt în sensul celor spuse mai sus.

Valoarea medie calculată cu ajutorul matricei densității și determinată cu formula (5.4) are o natură dublă. Pe de o parte, ea provine din media legată de caracterul aleator al descrierii cuantice (chiar dacă această descriere este completă), și, pe de altă parte, din valoarea medie statistică pe care am fost nevoiți să o introducem ca urmare a cunoașterii incomplete a obiectului considerat. În cazul unei „stări pure" avem de efectuat numai prima mediere, în timp ce în statistică avem, în mod obligatoriu, ambele medieri. Nu trebuie să uităm că cele două medieri nu pot fi separate una de alta; ele se efectuează simultan și nu le putem reprezenta ca rezultatul a două medieri consecutive, una pur cuantică și alta statistică.

Matricea statistică înlocuiește, în statistica cuantică, funcția de distribuție din statistica clasică. Tot ceea ce s-a spus în paragrafele precedente pentru statistica clasică, privind caracterul practic determinat al previziunilor făcute, se aplică integral la statistica cuantică. Demonstrația (făcută în § 2) faptului că fluctuațiile relative ale mărimilor fizice aditive tind către zero (cînd numărul de particule crește) nu face apel la nici o proprietate specifică a mecanicii clasice și poate fi transpusă în întregime la cazul cuantic. Prin urmare, putem afirma ca și mai înainte că mărimile macroscopice sînt practic egale cu valorile lor medii.

În statistica clasică, funcția de distribuție $\varrho(p, q)$ dă direct distribuția de probabilitate a diferitelor valori ale impulsurilor și coordonatelor particulelor corpului. În statistica cuantică lucrurile stau cu totul altfel deoarece mărimile w_n nu dau decît probabilitatea de a găsi corpul în una sau alta din stările lui cuantice, fără o indicație concretă a valorilor impulsurilor și coordonatelor particulelor.

Ca urmare a însești naturii mecanicii cuantice, în statistica cuantică nu se poate pune problema găsirii simultane a distribuției de probabilitate a impulsurilor și coordonatelor, ci numai separat, căci impulsurile și coordonatele particulelor nu pot avea simultan valori determinate. Distribuțiile de probabilitate căutate trebuie să conțină în ele atît nedeterminarea statistică cît și nedeterminarea proprie impusă de mecanica cuantică. Pentru a găsi aceste distribuții, vom folosi din nou raționamente analoge cu cele precedente.

Să presupunem mai întîi că sistemul se află într-o stare cuantică pură cu funcția de undă (5.1). Distribuția de probabilitate a coordonatelor este, în acest caz, determinată de modulul pătrat

$$|\psi|^2 = \sum_n \sum_m c_n^* c_m \psi_n^* \psi_m$$

astfel încît probabilitatea ca coordonatele să ia valori în intervalul $dq = dq_1\, dq_2 \ldots dq_s$ este egală cu $dw_q = |\psi|^2\, dq$. Trecerea la starea mixtă se face înlocuind produsele $c_n^* c_m$ prin elementele w_{mn} ale matricei statistice; ca rezultat $|\psi|^2$ trece în suma

$$\sum_n \sum_m w_{mn} \psi_n^* \psi_m.$$

Însă, conform definiției elementelor de matrice, putem scrie

$$\sum_m w_{mn} \psi_m = \widehat{w} \psi_n.$$

De aceea

$$\sum_n \sum_m w_{mn} \psi_n^* \psi_m = \sum_n \psi_n^* \widehat{w} \psi_n.$$

În acest fel, obținem următoarea formulă pentru distribuția probabilităților coordonatelor

$$dw_q = \sum_n \psi_n^* \widehat{w} \psi_n\, dq. \tag{5.8}$$

În expresia scrisă sub această formă se poate lua pentru funcțiile ψ_n orice sistem complet de funcții de undă ortonormate.

Mai departe, să găsim distribuția de probabilitate pentru impulsuri. Stările cuantice, în care toate impulsurile au valori determinate, corespund mișcării libere a tuturor particulelor. Să notăm prin $\psi_p(q)$ funcțiile de undă ale acestor stări, indicele p reprezentînd ansamblul valorilor acestor impulsuri. Se știe că elementele diagonale ale matricei densității nu sînt altceva decît probabilitățile de a găsi sistemul în stările cuantice respective. Astfel, deter-

minînd matricea densității în raport cu un sistem de funcții ψ_p, se obține distribuția căutată după impulsuri conform formulei[1]

$$dw_p = w_{pp}\, dp = dp \int \psi_p^* \hat{w} \psi_p \, dq \tag{5.9}$$

unde $dp = dp_1\, dp_2 \ldots dp_s$.

Este interesant de observat că ambele distribuții de probabilitate — după coordonate și după impulsuri — pot fi obținute prin integrarea uneia și aceleiași funcții

$$I(q, p) = \psi_p^*(q)\, \hat{w} \psi_p(q). \tag{5.10}$$

Integrînd după dq obținem distribuția după impulsuri (5.9). Integrînd după dp avem

$$dw_q = dq \int \psi_p^*(q) \hat{w} \psi_p(q)\, dp. \tag{5.11}$$

în acord cu formula generală (5.8). Reamintim de asemenea că funcția (5.10) poate fi exprimată prin matricea densității în reprezentarea coordonatelor, $\rho(q, q')$, conform formulei

$$I(q, p) = \psi_p^*(q) \int \rho(q, q') \psi_p(q')\, dq'. \tag{5.12}$$

Subliniem, totuși, că cele spuse mai sus nu înseamnă nicidecum că funcția $I(q, p)$ poate fi privită ca distribuția de probabilitate a coordonatelor și impulsurilor simultan; ne mai vorbind de faptul că un astfel de punct de vedere ar contrazice principiile fundamentale ale mecanicii cuantice, expresia (5.10) este complexă[2].

§ 6. Distribuția statistică în statistica cuantică

În mecanica cuantică se poate demonstra o teoremă analogă cu teorema lui Liouville obținută în § 3 pe baza mecanicii clasice.

---

[1] Funcțiile $\psi_p(q)$ sînt unde plane în spațiul configurațiilor al sistemului; se presupune că sînt normate la funcția δ a tuturor impulsurilor.

[2] Avînd în vedere că $I(q, p)$ nu are un sens fizic direct, este natural ca determinarea funcției care are proprietățile indicate să fie unică. Astfel, distribuția după q și după p se poate obține, conform metodei de mai sus, din funcția

$$I_W(q, p) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho\left(q + \frac{\xi}{2}, q - \frac{\xi}{2}\right) \psi_p^*\left(q + \frac{\xi}{2}\right) \psi_p\left(q - \frac{\xi}{2}\right) d\xi \tag{5.10 a}$$

unde ξ înseamnă totalitatea variabilelor ajutătoare $\xi_1 \ldots, \xi_s$, iar $d\xi = d\xi_1 \ldots d\xi_s$ (*E. Wigner*, 1932). Într-adevăr, deoarece

$$\int \psi_p^*\left(q + \frac{\xi}{2}\right) \psi_p\left(q - \frac{\xi}{2}\right) dp = \delta\left(q + \frac{\xi}{2} - q + \frac{\xi}{2}\right) = \delta(\xi),$$

integrala $\int I_W dp = \rho(q, q)$. Integrala $\int I_W dq$ după schimbarea de variabilă $q + \xi/2 \to q$, $q - \xi/2 \to q'$ coincide cu $\int I\, dq$. Spre deosebire de $I(q, p)$, funcția $I_W(q, p)$ este reală [lucru de care ne putem convinge ușor folosind hermiticitatea matricei $\rho(q, q')$], dar, în general vorbind, nu este întotdeauna pozitivă.

Pentru aceasta vom găsi mai întîi ecuația cuantică generală care ne dă derivata în raport cu timpul a matricei statistice pentru un sistem (izolat)[1]. Urmînd metoda folosită în paragraful precedent, să presupunem mai întîi că sistemul se găsește într-o stare pură cu o funcție de undă reprezentată printr-o serie de forma (5.1). Datorită faptului că sistemul este izolat, funcția sa de undă va avea exact aceeași formă pentru toate momentele posterioare și numai coeficienții c_n vor fi acum funcții de timp, proporționali cu factorul $\exp(-iE_nt/\hbar)$. De aceea, avem

$$\frac{\partial}{\partial t} c_n^* c_m = \frac{i}{\hbar}(E_n - E_m) c_n^* c_m.$$

Trecerea la matricea statistică în cazul general al stărilor mixte se face înlocuind produsul $c_n^* c_m$ prin w_{mn}. În acest fel obținem ecuația căutată

$$\dot{w}_{mn} = \frac{i}{\hbar}(E_n - E_m) w_{mn}. \tag{6.1}$$

Această ecuație poate fi scrisă sub formă operatorială generală, observînd că

$$(E_n - E_m) w_{mn} = \sum_l (w_{ml} H_{ln} - H_{ml} w_{ln})$$

unde H_{mn} sînt elementele de matrice ale hamiltonianului $\hat{H}$ al sistemului, elemente de matrice care sînt diagonale în reprezentarea energiei în care s-a lucrat. De aceea

$$\dot{\hat{w}} = \frac{i}{\hbar}(\hat{w}\hat{H} - \hat{H}\hat{w}). \tag{6.2}$$

(Atragem atenția asupra faptului că această ecuație are semnul schimbat față de ecuația de mișcare obișnuită a unui operator.)

Observăm că pentru ca derivata în raport cu timpul a matricei statistice să se anuleze, trebuie ca operatorul $\hat{w}$ să comute cu hamiltonianul sistemului. Acest rezultat reprezintă analogul cuantic al teoremei Liouville: în mecanica clasică, pentru ca funcția de distribuție să fie staționară, trebuie ca w să fie o integrală primă; faptul că operatorul unei mărimi oarecare comută cu hamiltonianul este exact expresia cuantică a conservării acestei mărimi.

În reprezentarea energiei, care ne interesează pe noi, condiția de staționaritate se formulează cu o simplitate deosebită: din (6.1) se vede că w_{mn} trebuie să fie o matrice diagonală, ceea ce corespunde de asemenea expresiilor matriceale uzuale de conservare cuantică a unei mărimi (matricea mărimii conservative este adusă la formă diagonală simultan cu hamiltonianul).

Așa cum am procedat și în § 3, putem aplica rezultatele obținute la subsisteme cvasiizolate, examinînd intervalele de timp în decursul cărora acestea pot, cu o precizie suficientă, să fie considerate ca izolate. Deoarece distribuțiile statistice (aici matricea densității) ale subsistemelor trebuie, prin definiția însăși a echilibrului statistic, să fie staționare, putem trage de la bun început concluzia că matricele w_{mn} ale tuturor subsistemelor sînt

[1] În paragraful precedent am vorbit despre matricea densității a unui subsistem, aceasta avînd în vedere aplicațiile sale statistice. Este evident că un sistem izolat, care este într-o stare mixtă, poate fi descris cu ajutorul matricei densității.

diagonale[1]. Determinarea distribuției statistice se reduce, prin urmare, la calculul probabilităților $w_n = w_{nn}$, care reprezintă chiar „funcția de distribuție" în statistica cuantică. Formula (5.4) pentru calculul valorii medii a unei mărimi oarecare f se simplifică și capătă forma

$$\overline{f} = \Sigma w_n f_{nn} \tag{6.3}$$

ea conținînd acum numai elementele diagonale f_{nn}.

Mai departe, ținînd cont de faptul că w trebuie să fie o integrală primă cuantică a mișcării și că subsistemele sînt cvasiindepenente, analog deducerii formulei (5.4) găsim că logaritmul funcției de distribuție a subsistemelor trebuie să aibă forma

$$\ln w_n^{(a)} = \alpha^{(a)} + \beta E_n^{(a)} \tag{6.4}$$

(indicele a desemnînd diferitele subsisteme). În acest fel, probabilitatea w_n poate fi exprimată sub forma unei funcții care depinde numai de nivelul de energie: $w_n = w(E_n)$.

În sfîrșit, toate considerațiile făcute în § 4 privind rolul integralelor prime aditive, în particular și al energiei, rămîn valabile și în acest caz, ele determinînd toate proprietățile statistice ale sistemului izolat. Aceasta, din nou ne dă posibilitatea de a stabili, pentru un sistem izolat, o funcție de distribuție simplă, care ne permite să descriem proprietățile sale statistice, deși funcția respectivă nu este (ca și în cazul clasic) funcția de distribuție reală.

Pentru a formula matematic această „distribuție microcanonică cuantică" trebuie să folosim artificiul următor. Avînd în vedere că spectrul energetic al corpurilor macroscopice este „aproape continuu", să introducem noțiunea de număr de stări cuantice ale unui sistem izolat „aparținînd" unui interval infinit mic de valori ale energiei acestuia[2]. Să notăm acest număr cu $d\Gamma$; el joacă aici un rol analog celui al elementului de volum $dp\,dq$ din spațiul fazelor în cazul clasic.

Dacă considerăm un sistem izolat ca fiind compus din subsisteme, neglijînd interacția acestora din urmă, orice stare a sistemului ca întreg poate fi caracterizată dacă se dau stările tuturor subsistemelor, și numărul $d\Gamma$ se va scrie ca un produs de forma

$$d\Gamma = \prod_a d\Gamma_a \tag{6.5}$$

în care $d\Gamma_a$ sînt numerele de stări ale subsistemelor (astfel încît suma energiilor tuturor subsistemelor se găsește exact în intervalul considerat de valori ale energiei sistemului total izolat).

Acum putem să punem distribuția microcanonică sub o formă analogă expresiei (4.6), scriind următoarea expresie pentru probabilitatea dw de a găsi sistemul în una din stările $d\Gamma$

$$dw = \text{const. } \delta(E - E_0) \prod_a d\Gamma_a. \tag{6.6}$$

---

[1] Deoarece această afirmație este legată într-o anumită măsură de faptul că se neglijează interacțiile dintre subsisteme, se poate spune mai exact că elementele nediagonale w_{mn} tind către zero pe măsură ce rolul relativ al interacțiilor scade, adică pe măsură ce numărul de particule ale subsistemelor crește.

[2] Reamintim că am convenit (§ 4) de a exclude din considerațiile noastre impulsul total și momentul cinetic total ale sistemului, pentru aceasta fiind suficient să presupunem că sistemul se află închis într-o „cutie" rigidă raportat la un referențial în care el se află în repaus.

§ 7. Entropia

Să considerăm un sistem izolat în decursul unui interval de timp superior timpului de relaxare; presupunem deci să sistemul se află în echilibru statistic complet.

Discuția care urmează se referă mai întîi la cazul statisticii cuantice. Să împărțim sistemul într-un număr mare de părți macroscopice (subsisteme) și să considerăm unul dintre acestea. Fie w_n funcția de distribuție a acestui subsistem; pentru simplificarea formulelor vom omite în cele ce urmează indicele de subsistem pentru w_n (și pentru celelalte mărimi). Funcția w_n permite, așa cum știm, să se calculeze distribuția de probabilitate a diferitelor valori ale energiei E a subsistemului. Am văzut că w_n poate fi scris ca o funcție numai de energie $w_n = w(E_n)$. Pentru a obține probabilitatea $W(E)\,\mathrm{d}E$ ca energia subsistemului să aibă valoarea cuprinsă între E și $E+\mathrm{d}E$ trebuie să înmulțim $w(E)$ cu numărul stărilor cuantice ale căror energii se află în acest interval; utilizăm și aici noțiunea de spectru energetic „întins" care a fost introdusă la sfîrșitul paragrafului precedent. Să notăm cu $\Gamma(E)$ numărul stărilor cuantice a căror energie este inferioară sau egală cu E; numărul stărilor care ne interesează pe noi, cu energii cuprinse între E și $E+\mathrm{d}E$ poate fi scris sub forma

$$\frac{\mathrm{d}\Gamma(E)}{\mathrm{d}E}\,\mathrm{d}E,$$

iar distribuția de probabilitate pentru energie va fi

$$W(E) = \frac{\mathrm{d}\Gamma(E)}{\mathrm{d}E}\,w(E). \tag{7.1}$$

Condiția de normare

$$\int W(E)\,\mathrm{d}E = 1$$

înseamnă geometric că suprafața limitată de curba $W = W(E)$ este egală cu unitatea.

Conform cu afirmațiile generale din § 1, funcția $W(E)$ are un maxim foarte ascuțit pentru $E = \bar{E}$ și diferă de zero numai în apropierea acestui punct. Fie ΔE „lărgimea" curbei $W = W(E)$ determinată ca lățimea dreptunghiului a cărui înălțime este egală cu valoarea funcției $W(E)$ în punctul de maxim și de arie egală cu unitatea

$$W(\bar{E})\Delta E = 1. \tag{7.2}$$

Ținînd cont de expresia (7.1) putem scrie această relație sub forma

$$w(\bar{E})\Delta\Gamma = 1 \tag{7.3}$$

unde

$$\Delta\Gamma = \frac{\mathrm{d}\Gamma(\bar{E})}{\mathrm{d}E}\Delta E \tag{7.4}$$

este numărul stărilor cuantice care corespund intervalului ΔE al valorilor energiei. Mărimea $\Delta\Gamma$ astfel determinată caracterizează „gradul de împrăștiere" a stărilor macroscopice ale subsistemului după stările sale microscopice. În

ceea ce privește intervalul ΔE, acesta este de același ordin de mărime ca și fluctuația medie a energiei subsistemului.

Definițiile de mai sus pot fi ușor transpuse în limbajul statisticii clasice însă funcția $w(E)$ trebuie să fie înlocuită cu funcția de distribuție clasică ρ, iar în locul lui $\Delta\Gamma$ vom vorbi de volumul domeniului din spațiul fazelor determinat de formula

$$\rho(\bar{E})\,\Delta p\,\Delta q = 1. \tag{7.5}$$

Volumul de fază $\Delta p\,\Delta q$ caracterizează, analog cu $\Delta\Gamma$, dimensiunile domeniului din spațiul fazelor unde respectivul subsistem se găsește majoritatea timpului.

Nu este greu să stabilim relația care există între $\Delta\Gamma$ și $\Delta p\,\Delta q$ atunci cînd se trece la limită de la teoria cuantică la teoria clasică. După cum se știe (v. vol. III, § 48), în cazul cvasiclasic se poate stabili o corespondență determinată între volumul domeniului din spațiul fazelor și numărul stărilor cuantice care îi „corespund", și anume, se poate spune că fiecărei stări cuantice îi corespunde în spațiul fazelor o celulă cu volum $(2\pi\hbar)^s$ (s fiind numărul gradelor de libertate ale sistemului). De aceea este clar că în cazul cvasiclasic numărul de stări poate fi scris sub forma

$$\Delta\Gamma = \frac{\Delta p \Delta q}{(2\pi\hbar)^s} \tag{7.6}$$

unde s este numărul gradelor de libertate ale subsistemului. Această formulă stabilește corespondența căutată între $\Delta\Gamma$ și $\Delta p\,\Delta q$. Mărimea $\Delta\Gamma$ se numește *pondere statistică* a stării macroscopice a subsistemului, iar logaritmul ei

$$S = \ln \Delta\Gamma \tag{7.7}$$

se numește *entropie* a subsistemului. În cazul clasic entropia se determină conform expresiei

$$S = \ln \frac{\Delta p \Delta q}{(2\pi\hbar)^s}. \tag{7.8}$$

Entropia astfel definită, ca și ponderea statistică, este o mărime fără dimensiuni. Deoarece numărul stărilor $\Delta\Gamma$ nu poate fi, în nici un caz, mai mic decît unitatea, entropia nu poate fi negativă. Entropia este una din cele mai importante noțiuni ale fizicii statistice.

Trebuie observat că din punctul de vedere al statisticii clasice, nu se poate pune problema de a introduce noțiunea de „număr de stări microscopice" și deci vom fi atunci obligați să definim ponderea statistică simplu ca fiind egală cu $\Delta p\,\Delta q$. Însă dimensiunea acestei mărimi, ca a oricărui volum din spațiul fazelor, este egală cu aceea a produsului a s impulsuri și a tot atîtea coordonate, adică puterea s a acțiunii: $(\mathrm{J}\cdot\mathrm{s})^s$. Entropia, definită ca $\ln \Delta p\,\Delta q$, ar avea atunci dimensiunea foarte specială a logaritmului acțiunii. Aceasta ar însemna că atunci cînd schimbăm unitățile pentru acțiune, entropia ar varia cu o constantă aditivă: dacă unitatea acțiunii variază de a ori, mărimea $\Delta p\,\Delta q$ devine $a^s\,\Delta p \Delta q$ și $\ln \Delta p \Delta q$ devine $\ln \Delta p \Delta q + s \ln a$. Astfel, în statistica clasică pură, entropia este definită pînă la o constantă aditivă, constantă care depinde de sistemul de unități. Numai diferențele de entropie în decursul unui proces nu depind de unități și sînt mărimi univoce.

De acest fapt este legată apariția constantei cuantice $\hbar$ din definiția (7.8) a entropiei în statistica clasică. Numai noțiunea de număr de stări cuan-

tice discrete, legată inevitabil, de o constantă cuantică diferită de zero, permite introducerea unei ponderi statistice fără dimensiuni și astfel de a defini entropia ca o mărime univocă.

Să scriem acum entropia sub o altă formă, exprimînd-o direct prin funcția de distribuție.

Conform cu (6.4), logaritmul funcției de distribuție a subsistemului are forma

$$\ln w(E_n)=\alpha+\beta E_n.$$

Avînd în vedere liniaritatea acestei expresii în raport cu E_n, mărimea

$$\ln w(\bar{E})=\alpha+\beta\bar{E}$$

poate fi scrisă și ca valoarea medie $<\ln w(E_n)>$. De aceea, entropia $S=\ln\Delta\Gamma=-\ln w(\bar{E})$ [conform cu (7.3)] se mai poate scrie sub forma

$$S=-<\ln w(E_n)>, \tag{7.9}$$

adică putem determina entropia ca media (cu semn schimbat) a logaritmului funcției de distribuție a subsistemului. Conform definiției valorii medii mai putem scrie

$$S=-\sum_n w_n \ln w_n; \tag{7.10}$$

această expresie se poate scrie sub formă operatorială generală, nedepinzînd de alegerea sistemului de funcții cu ajutorul cărora s-au definit elementele matricei statistice[1]

$$S=-\mathrm{Tr}\,(\hat{w}\ln\hat{w}). \tag{7.11}$$

În mod analog, în statistica clasică, definiția entropiei poate fi pusă sub forma

$$S=-<\ln[(2\pi\hbar)^s\rho]>=-\int\rho\ln[(2\pi\hbar)^s\rho]\,dp\,dq. \tag{7.12}$$

Să ne întoarcem acum la sistemul total izolat și fie $\Delta\Gamma_1$, $\Delta\Gamma_2$, ... ponderile statistice ale diferitelor sale subsisteme. Dacă fiecare din subsisteme se găsește în una din cele $\Delta\Gamma_a$ stări cuantice, este evident că sistemul în întregime va avea

$$\Delta\Gamma=\prod_a\Delta\Gamma_a \tag{7.13}$$

stări. Această mărime se numește pondere statistică și logaritmul său este entropia S a sistemului izolat. Este clar că

$$S=\sum_a S_a, \tag{7.14}$$

adică entropia astfel determinată este o mărime aditivă: entropia sistemului compus este egală cu suma entropiilor părților.

---

[1] Conform regulilor generale, operatorul $\ln\hat{w}$ trebuie înțeles ca un operator ale cărui valori proprii sînt egale cu logaritmii valorilor proprii ale operatorului $\hat{w}$ și funcțiile sale proprii coincid cu funcțiile proprii ale acestuia din urmă.

Pentru a înțelege mai bine modul de a defini entropia, este important să nu uităm că entropia unui sistem izolat (a cărui energie totală o notăm cu E_0) și care se găsește în stare de echilibru statistic complet, poate fi definită direct, fără să facem apel la împărțirea acestuia în subsisteme. În acest scop, să ne imaginăm că sistemul considerat este în realitate o mică parte a unui sistem foarte mare (pe care îl vom numi *termostat*). Se presupune că termostatul se află în echilibru complet, astfel că energia medie a sistemului nostru (care este acum un subsistem neizolat al termostatului) coincide exact cu valoarea reală a energiei E_0. Putem atunci atribui formal sistemului nostru o funcție de distribuție de aceeași formă ca pentru fiecare din subsistemele sale și cu ajutorul funcției de distribuție să determinăm ponderea sa statistică $\Delta\Gamma$ și entropia, direct după formulele (7.3—7.12), pe care le-am folosit pentru subsisteme. Este evident că prezența termostatului nu influențează deloc asupra proprietăților statistice ale micilor părți (subsisteme) ale sistemului, care nu sînt izolate și se găsesc în echilibru cu celelalte părți ale sistemului. Prin urmare, prezența termostatului nu modifică ponderile statistice $\Delta\Gamma_a$ ale acestor părți și ponderea statistică pe care trebuie să o definim coincide cu cea care a fost definită sub forma produsului (7.13).

Pînă aici, am presupus că sistemul izolat se află în echilibru statistic complet. Acum este necesar să generalizăm definițiile date la cazul unor sisteme care se găsesc în stări macroscopice arbitrare (echilibru parțial).

Astfel, presupunînd că sistemul se află într-o stare de echilibru incomplet îl vom considera pe durate de timp Δt mici în raport cu timpul de relaxare al echilibrului complet. Pentru a defini entropia în aceste condiții, vom proceda în felul următor. Divizăm în gînd sistemul în părți atît de mici, încît timpii lor proprii de relaxare să fie mici în raport cu intervalele de timp Δt (reamintim că timpii de relaxare scad, în general, cu dimensiunile sistemului). Astfel de subsisteme pot fi considerate ca fiind în echilibru pe durata Δt și sînt descrise de funcții de distribuție determinate. Lor li se poate aplica definiția precedentă a ponderilor statistice $\Delta\Gamma_a$ și astfel se pot calcula entropiile S_a. Ponderea statistică $\Delta\Gamma$ a întregului sistem este apoi definită ca produsul (7.13) și, prin urmare, entropia S va fi egală cu suma entropiilor S_a.

Subliniem, totuși, că entropia sistemului care nu este în echilibru, definită ca suma entropiilor părților acestuia (satisfăcînd condiția pusă mai sus), nu mai poate fi calculată acum cu ajutorul noțiunii de termostat, fără a diviza sistemul în părți. În același timp, această definiție este univocă, în sensul că o diviziune posterioară a subsistemelor în părți și mai mici nu modifică valoarea entropiei, căci fiecare subsistem se găsește deja în propriul său echilibru „complet".

Trebuie să subliniem însă rolul jucat de timp în definiția entropiei. Entropia este o mărime ce caracterizează proprietățile medii ale corpului în decursul unui interval de timp Δt diferit de zero. După ce Δt este dat, trebuie — pentru a defini entropia S — să divizăm mintal corpul în părți atît de mici încît timpii lor de relaxare să fie mici în raport cu Δt. Însă, pentru că aceste părți trebuie să fie ele însele macroscopice, este evident că pentru intervale de timp Δt foarte mici noțiunea de entropie își pierde orice sens; în particular, nu se poate vorbi de valoarea ei instantanee.

După ce am dat astfel o definiție completă a entropiei, să trecem la studiul proprietăților esențiale și a sensului fizic al acestei mărimi.

Pentru aceasta trebuie să facem apel la distribuția microcanonică, conform căreia pentru a descrie proprietățile statistice ale unui sistem izolat ne putem servi de o funcție de distribuție de forma (6.6)

$$dw = \text{const. } \delta(E - E_0) \prod_a d\Gamma_a.$$

Aici $d\Gamma_a$ poate fi înțeles ca diferențiala funcției $\Gamma_a(E_a)$, reprezentînd numărul de stări cuantice ale subsistemului cu energii inferioare sau egale cu E_a; să scriem dw sub forma

$$dw = \text{const. } \delta(E - E_0) \prod_a \frac{d\Gamma_a}{dE_a} dE_a. \tag{7.15}$$

Prin definiția ponderii statistice, $d\Gamma_a$ este o funcție de energia medie $\bar{E}_a$ a subsistemului; la fel, $S_a = S_a(\bar{E}_a)$. Să considerăm formal $\Delta\Gamma_a$ și S_a ca funcții de valoarea reală a energiei E_a (aceleași funcții care depind în realitate de $\bar{E}_a$). Putem atunci, înlocui în (7.15) derivatele $d\Gamma_a(E_a)/dE_a$ prin raportul $\Delta\Gamma_a/\Delta E_a$, unde $\Delta\Gamma_a$ este o funcție de E_a în sensul indicat mai sus și ΔE_a intervalul de valori ale energiei care corespund lui $\Delta\Gamma_a$ (de asemenea, funcție de E_a). În sfîrșit, înlocuind $\Delta\Gamma_a$ prin $\exp[S_a(E_a)]$, obținem

$$dw = \text{const. } \delta(E - E_0) e^S \prod_a \frac{dE_a}{\Delta E_a} \tag{7.16}$$

unde $S = \Sigma S_a(E_a)$ este entropia întregului sistem izolat, ca funcție de valorile exacte ale energiilor părților sale. Factorul e^S, la exponentul căruia se află o mărime aditivă, este o funcție foarte rapid variabilă de energiile E_a. Spre deosebire de această funcție, dependența de energie a mărimii $\Pi\Delta E_a$ este practic neesențială și, de aceea, cu foarte mare precizie se poate înlocui (7.16) prin expresia

$$dw = \text{const. } \delta(E - E_0) e^S \prod_a dE_a. \tag{7.17}$$

Însă dw, care este proporțional cu dE_a, nu este altceva decît probabilitatea ca toate subsistemele să aibă energii în intervalele date între E_a și $E_a + dE_a$. Astfel, se observă că această probabilitate se definește prin entropia sistemului ca fiind o funcție de energiile subsistemelor; factorul $\delta(E - E_0)$ asigură egalitatea sumei $E = \Sigma E_a$ la o valoare dată E_0 a energiei sistemului. Această proprietate a entropiei, așa cum vom vedea mai departe, se află la baza aplicațiilor sale statistice.

Se știe că valorile cele mai probabile ale energiilor E_a sînt valorile lor medii $\bar{E}_a$. Acest fapt vrea să spună că funcția $S(E_1, E_2, \ldots)$ trebuie să fie maximă pentru $E_a = \bar{E}_a$ (la o valoare dată a sumei $\Sigma E_a = E_0$). Dar $\bar{E}_a$ sînt chiar valorile energiilor subsistemelor care corespund echilibrului statistic complet al sistemului. Ajungem astfel la următoarea concluzie foarte importantă: entropia unui sistem izolat în echilibru statistic complet are cea mai mare dintre valorile posibile (pentru o energie dată a sistemului).

În sfîrșit, să mai menționăm încă o interpretare interesantă a funcției $S = S(E)$ — entropia unui subsistem sau a unui sistem izolat oarecare (în acest ultim caz se presupune că sistemul se găsește în echilibru complet și, prin urmare, entropia sa se poate exprima ca o funcție numai de energia totală). Ponderea statistică $\Delta\Gamma = e^{S(E)}$, prin însăși definiția ei, reprezintă numărul de

nivele de energie care se găsesc în intervalul ΔE, ce caracterizează — într-un anumit mod — lărgimea distribuției de probabilitate a energiei. Împărțind ΔE prin $\Delta\Gamma$ obținem distanța medie dintre nivelele de energie vecine într-un domeniu dat (domeniu vecin cu E) al spectrului energetic al sistemului considerat. Notînd această distanță cu $D(E)$, putem scrie

$$D(E)=\Delta E\cdot e^{-S(E)}. \tag{7.18}$$

Astfel, funcția $S(E)$ măsoară densitatea de nivele ale spectrului energetic al unui sistem macroscopic. Ca urmare a aditivității entropiei, se poate afirma că distanța medie între nivelele de energie ale unui corp macroscopic descrește exponențial cu creșterea dimensiunilor acestuia (adică cu numărul particulelor pe care le conține).

§ 8. Legea creșterii entropiei

Dacă un sistem izolat nu se află în stare de echilibru statistic, cu trecerea timpului starea sa macroscopică se modifică astfel încît el ajunge în final în stare de echilibru complet. Caracterizînd fiecare stare macroscopică a sistemului printr-o distribuție a energiei între diferitele subsisteme, se poate spune că sistemul trece printr-o serie de stări avînd o distribuție a energiei din ce în ce mai probabilă. Această creștere a probabilității este, în general, deosebit de mare datorită caracterului său exponențial, pe care l-am lămurit în paragraful precedent. Am văzut că probabilitatea este determinată de expresia e^S, exponentul S fiind o mărime aditivă — entropia sistemului. Putem spune astfel că procesele ce au loc într-un sistem izolat, care nu este în echilibru, decurg astfel încît sistemul trece în mod continuu de la o stare cu entropie mai mică la o stare cu entropie mai mare, pînă cînd entropia atinge valoarea sa maximă corespunzătoare echilibrului statistic complet.

Astfel, dacă un sistem izolat se găsește la un moment dat într-o stare macroscopică de neechilibru, cea mai probabilă consecință va fi o creștere ulterioară monotonă a entropiei sale. Aceasta este așa numita *lege a creșterii entropiei* sau *legea a doua a termodinamicii*. Această lege a fost descoperită de *R. Clausius* (în anul 1865), iar aspectul său statistic a fost pus în evidență de *L. Boltzmann* (în jurul anului 1870).

Cînd vorbim de consecința „cea mai probabilă", subînțelegem în realitate că probabilitatea de trecere în stări cu entropie tot mai mare este superioară probabilității de trecere în stări cu entropie mai mică și că aceasta din urmă nu poate fi observată în natură. Lăsînd la o parte micile scăderi ale entropiei ce provin din fluctuații, putem formula în modul următor legea creșterii entropiei: dacă la un anumit moment entropia unui sistem izolat este diferită de valoarea sa maximă, în momentele următoare entropia nu va scădea — ea va crește sau, în cazul limită, va rămîne constantă.

Fără nici o îndoială, ceea ce a fost formulat mai sus într-un mod atît de simplu, corespunde realității; acest fapt este în deplin acord cu observațiile noastre zilnice. Însă, un studiu mai atent al naturii fizice și al originii acestor legi face să apară dificultăți enorme, care — într-o anumită măsură — nu au putut fi rezolvate nici pînă în prezent.

Înainte de toate, dacă încercăm să aplicăm fizica statistică Universului ca întreg, considerat drept un sistem unic izolat, ajungem la o contradicție flagrantă între teorie și experiență. Conform fizicii statistice, Universul ar trebui să fie în echilibru statistic complet. Mai precis, cel puțin una, oarecare, dintre părțile sale, oricît de mare, însă finită, ar trebui să fie în echilibru, iar timpul de relaxare al acestei părți ar trebui să fie finit. Însă experiența cotidiană arată că proprietățile naturii nu au nimic comun cu cele ale unui sistem în echilibru, iar datele astronomice arată că același lucru se întîmplă cu toată partea (colosal de mare) a Universului accesibil observațiilor noastre.

Se poate ieși din acest impas făcînd apel la teoria generală a relativității. Într-adevăr, cînd considerăm părți mari din Univers, cîmpurile gravitaționale care există acolo capătă o mare importanță. Așa cum prevede teoria generală a relativității, cîmpurile nu sînt altceva decît variații ale metricii spațiu-timp. Cînd studiem proprietățile statistice ale corpurilor, proprietățile metrice ale spațiu-timpului pot fi considerate, într-un anumit sens, drept condiții externe în care se află aceste corpuri. Însă afirmația conform căreia un sistem izolat trebuie, după un timp suficient de lung, să treacă în stare de echilibru se referă evident la un sistem care se găsește în condiții externe staționare. Printre altele, trebuie observat că din legea expansiunii Universului rezultă că metrica sa depinde esențial de timp, astfel încît „condițiile externe" nu pot fi considerate în nici un caz staționare. Este important de observat că nu putem include în sistemul izolat și cîmpul gravitațional, pentru că, în acest caz, legile de conservare care stau la baza fizicii statistice ar deveni niște identități. Datorită acestui fapt, în teoria generală a gravitației Universul ca întreg trebuie privit nu ca un sistem izolat, ci ca un sistem care se află în cîmpul gravitațional variabil; astfel legea creșterii entropiei aplicată Universului nu duce neapărat la necesitatea echilibrului statistic.

Astfel, cele de mai sus explică motivele fizice ale contradicției privind aplicarea legii entropiei la întregul Univers. Există, însă, și alte dificultăți în înțelegerea naturii fizice a legii creșterii entropiei.

Se știe că mecanica clasică este complet simetrică în raport cu cele două sensuri ale timpului. Ecuațiile mecanicii rămîn invariante la schimbarea lui t în $-t$; de aceea, dacă acestea descriu o mișcare oarecare, ele permit de asemenea și mișcarea contrară, pentru care sistemul mecanic trece prin aceleași configurații în sens invers. Este natural că o astfel de simetrie ar trebui să se conserve în fizica statistică bazată pe mecanica clasică. De aceea, dacă este posibil un proces oarecare care are loc cu creșterea entropiei unui sistem macroscopic izolat, atunci trebuie să fie posibil și procesul invers, în care entropia sistemului scade. Legea creșterii entropiei, așa cum a fost formulată mai înainte, nu contrazice această simetrie, deoarece în ea este vorba numai de evoluția cea mai probabilă a stării macroscopice. Cu alte cuvinte, dacă se dă o stare macroscopică de neechilibru, legea creșterii entropiei afirmă numai că dintre toate stările microscopice posibile, compatibile cu condiția macroscopică dată, majoritatea vor duce la o creștere ulterioară a entropiei.

Contradicția apare, totuși, cînd considerăm un alt aspect al problemei. Cînd am formulat legea creșterii entropiei, am vorbit despre consecințele cele mai probabile ale unei stări macroscopice la un moment dat. Însă, chiar această stare se realizează ca urmare a evoluției din alte stări datorită pro-

ceselor ce au loc în natură. Simetria în raport cu cele două sensuri ale timpului vrea să însemne că, pentru orice stare macroscopică arbitrară a unui sistem izolat la un anumit moment $t = t_0$, se poate afirma că evoluția cea mai probabilă la $t > t_0$ este nu numai o creștere a entropiei, ci, de asemenea, faptul că acesta a evoluat din stări cu entropie mai mare; cu alte cuvinte, cel mai probabil este de a avea un minim al entropiei în funcție de timp la momentul $t = t_0$ pentru care starea macroscopică este aleasă în mod arbitrar[1].

Însă această afirmație nu este în nici un fel echivalentă cu legea creșterii entropiei, conform căreia în toate sistemele izolate care există în natură entropia nu scade niciodată (cu excepția cazului micilor fluctuații). Și tocmai astfel formulată, legea creșterii entropiei este în întregime confirmată de toate fenomenele observate în natură. Subliniem că ea nu este în nici un caz echivalentă — așa cum s-ar putea crede — cu legea formulată la începutul acestui paragraf. Pentru a trece de la un enunț la celălalt, ar trebui să introducem noțiunea de observator, care să „prepare" artificial într-un anumit mod sistemul izolat, la un anumit moment, în așa fel încît comportarea ulterioară a sistemului nu s-ar mai pune; este, totuși, inadmisibil de a condiționa legile fizicii de existența unui observator.

La ora actuală este dificil să afirmăm dacă legea creșterii entropiei astfel formulată poate fi, în general, bazată pe mecanica clasică. Observăm că, datorită invarianței ecuațiilor mecanicii clasice în raport cu schimbarea semnului timpului, nu poate fi pusă problema decît de a demonstra o variație monotonă a entropiei. Pentru a obține legea creșterii monotone a entropiei trebuie să definim viitorul ca sensul timpului în care entropia crește. Mai mult, vom fi obligați să demonstrăm identitatea acestei definiții a viitorului și trecutului cu definiția lor cuantică (vezi mai departe).

În mecanica cuantică situația se schimbă esențial. După cum se știe, ecuația fundamentală a mecanicii cuantice este ecuația lui Schrödinger, ea însăși simetrică în raport cu schimbarea semnului timpului (cu condiția transformării simultane a funcției de undă Ψ în Ψ^*). Aceasta înseamnă că dacă la un moment de timp $t = t_1$, funcția de undă este dată, $\Psi = \Psi(t_1)$ și, conform ecuației Schrödinger, la alt moment $t = t_2$ ea trebuie să devină egală cu $\Psi(t_2)$, atunci trecerea de la $\Psi(t_1)$ la $\Psi(t_2)$ este reversibilă; cu alte cuvinte, dacă la momentul inițial $t = t_1$ avem $\Psi = \Psi^*(t_2)$, atunci în momentul $t = t_2$ vom avea $\Psi = \Psi^*(t_1)$. În ciuda acestei simetrii, mecanica cuantică conține în realitate o neechivalență notabilă a celor două sensuri ale timpului. Această neechivalență apare ca urmare a procesului de interacție (care este esențial în mecanica cuantică) al obiectului cuantic cu sistemul care se supune, cu mare precizie, legilor mecanicii clasice. Astfel, dacă un obiect cuantic este supus succesiv la două procese de interacție (fie ele A și B),

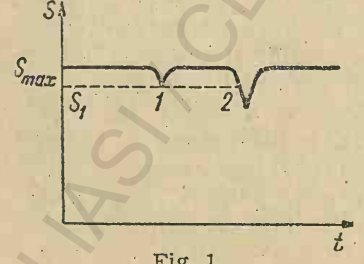


Fig. 1.

[1] Pentru înțelegerea mai clară a acestei simetrii să reprezentăm schematic curba variației entropiei sistemului care este izolat pe un lung interval de timp (fig. 1). Să presupunem că observăm o stare macroscopică a sistemului cu entropia $S = S_1 < S_{max}$, care apare ca rezultat al unei fluctuații mari (dar puțin probabile). Atunci putem afirma că cel mai probabil acesta va fi punctul *1* (în care entropia deja și-a atins minimul) și nu punctul *2* (în care entropia va continua să scadă).

atunci afirmația conform căreia probabilitatea unui rezultat sau altul al procesului B este determinată de rezultatul procesului A nu este adevărată decît dacă procesul A ar fi avut loc înaintea procesului B (v. de asemenea vol. III, § 7).

Astfel, în mecanica cuantică există o neechivalență fizică a celor două sensuri ale timpului și, în principiu, este posibil ca tocmai legea creșterii entropiei să fie expresia macroscopică a acestei neechivalențe. În acest caz ar trebui să existe o inegalitate care să conțină constanta cuantică h și care să asigure exactitatea acestei legi și satisfacerea ei în lumea reală. Totuși, pînă în prezent nimeni nu a demonstrat că există o astfel de relație și deci nu putem afirma că cele de mai sus sînt adevărate.

Problema bazelor fizice ale legii creșterii monotone a entropiei rămîne astfel deschisă. Nu este ea, oare, de proveniență cosmologică și nu este, oare, legată într-un anumit mod de problema generală a condițiilor inițiale în cosmologie? Joacă în aceasta vreun rol problema ruperii simetriei temporale în unele procese de interacție slabă între particulele elementare? Este posibil ca la asemenea întrebări să se obțină răspunsuri numai în procesul sintezei viitoare a teoriilor fizice.

Rezumînd, vom mai formula încă o dată legea creșterii entropiei: în toate sistemele izolate realizabile în natură, entropia niciodată nu scade, ea crește sau, în cazul limită, rămîne constantă. Corespunzător acestor două posibilități toate procesele care se produc în corpurile macroscopice pot fi împărțite în procese *ireversibile* și procese *reversibile*. În prima categorie intră procesele care se produc cu creșterea entropiei sistemului întreg izolat; procesele care ar consta din repetarea lor în sens invers nu pot avea loc căci entropia ar trebui să descrească. Procesele se numesc reversibile dacă entropia sistemului izolat rămîne constantă[1] și, prin urmare, ele pot avea loc și în sens invers. Un proces riguros reversibil este evident un caz limită ideal; procesele care au loc în natură nu pot fi reversibile decît cu o anumită precizie.

[1] Subliniem că, pentru aceasta, entropia părților sistemului nu este necesar să fie constantă.

CAPITOLUL II

MĂRIMI TERMODINAMICE

§ 9. Temperatura

Mărimile fizice ce caracterizează stările macroscopice ale unui corp se numesc *mărimi termodinamice*. Printre aceste mărimi sînt unele care, alături de sensul lor termodinamic, au de asemenea și un sens pur mecanic; astfel sînt, de exemplu, energia și volumul. Există, totuși, și alt gen de mărimi, care apar ca rezultat al efectelor pur statistice și care, în general, nu au sens decît pentru sistemele macroscopice; un astfel de exemplu este entropia.

În cele ce urmează, vom demonstra un anumit număr de relații între mărimile termodinamice, relații care sînt independente de corpurile la care se referă. Acestea se numesc *relații termodinamice*.

Din punct de vedere al aplicațiilor, micile fluctuații pe care le pot suferi aceste mărimi nu joacă practic nici un rol. Din acest motiv, vom neglija complet aceste fluctuații și vom presupune că mărimile termodinamice nu variază decît datorită schimbării stării macroscopice a corpului[1].

Să considerăm două corpuri care se află în echilibru termic mutual, aceste două corpuri formînd un sistem izolat. Entropia S a acestui sistem va avea atunci cea mai mare din valorile posibile (pentru o energie E dată a sistemului). Energia E este suma energiilor E_1 și E_2 a celor două corpuri: $E=E_1+E_2$. La fel, entropia sistemului S este egală cu suma entropiilor corpurilor, fiecare fiind funcție numai de energia corpului respectiv: $S=S_1(E_1)+S_2(E_2)$. Deoarece $E_2=E-E_1$ (unde E este o constantă), S este în realitate funcție numai de o variabilă independentă și condiția ca această funcție să aibă un maxim se scrie sub forma

$$\frac{dS}{dE_1}=\frac{dS_1}{dE_1}+\frac{dS_2}{dE_2}\frac{dE_2}{dE_1}=\frac{dS_1}{dE_1}-\frac{dS_2}{dE_2}=0$$

de unde

$$\frac{dS_1}{dE_1}=\frac{dS_2}{dE_2}.$$

[1] Fluctuațiile mărimilor termodinamice vor fi studiate în cap. XII, care este special consacrat acestei probleme.

Această relație se poate generaliza imediat la cazul unui număr oarecare de corpuri care se află în echilibru mutual.

Astfel, dacă sistemul se află în echilibru termodinamic, atunci derivata entropiei în raport cu energia, pentru toate părțile sistemului, este aceeași, adică este constantă în întreg sistemul. Mărimea egală cu inversul derivatei entropiei corpului S în raport cu energia lui E se numește *temperatură absolută* sau, simplu, temperatură (T)

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}. \tag{9.1}$$

Temperaturile corpurilor care se găsesc în stare de echilibru mutual sînt prin urmare, aceleași: $T_1 = T_2$.

Ca și entropia, temperatura este, evident, o mărime pur statistică, care are sens numai pentru corpuri macroscopice.

Să examinăm acum două corpuri care formează împreună un sistem izolat, dar care nu se află în echilibru mutual. Temperaturile lor T_1 și T_2 sînt diferite. Cu timpul, între corpuri se va stabili echilibrul, iar temperaturile lor se vor egaliza treptat. În acest proces, entropia totală $S = S_1 + S_2$ trebuie să crească, adică derivata ei temporală trebuie să fie pozitivă

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} = \frac{dS_1}{dE_1}\frac{dE_1}{dt} + \frac{dS_2}{dE_2}\frac{dE_2}{dt} > 0.$$

Deoarece energia totală se conservă, avem $\frac{dE_1}{dt} + \frac{dE_2}{dt} = 0$, astfel că

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2}\right)\frac{dE_1}{dt} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\frac{dE_1}{dt} > 0.$$

Să considerăm că temperatura celui de al doilea corp este mai mare decît temperatura primului ($T_2 > T_1$). Atunci $dE_1/dt > 0$ (respectiv $dE_2/dt < 0$). Cu alte cuvinte, energia celui de al doilea corp descrește, iar energia primului crește. Această proprietate a temperaturii poate fi formulată astfel: energia trece de la corpul cu temperatură mai mare la corpul cu temperatură mai mică.

Entropia S este o mărime fără dimensiuni. De aceea, din relația (9.1) rezultă că temperatura are dimensiunile energiei și poate fi măsurată în unități energetice, de exemplu în jouli. Totuși această unitate este foarte mare și, în practică, temperatura se măsoară în unități speciale numite *grade Kelvin* (K) sau, simplu, *grade*. Coeficientul de transformare între jouli și grade, adică raportul jouli pe grad, se numește *constantă Boltzmann* și se notează de obicei cu litera k; ea are valoarea[1]

$$k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}.$$

În cele ce urmează vom exprima mereu temperatura în unități energetice. În calculele numerice, pentru a trece la temperatura măsurată în grade Kelvin este suficient să înlocuim pe T cu kT. Introducerea permanentă a factorului k, cu singurul scop de a reaminti unitățile convenționale de măsură a temperaturii, ar complica inutil formulele.

---

[1] Coeficientul de transformare între electron-volți și grade este dat de relația

$$1\ \mathrm{eV} = 11\,606\ \mathrm{K}.$$

Dacă se utilizează temperatura măsurată în grade, pentru a evita apariția constantei k în relațiile generale ale termodinamicii, este indicat să se introducă factorul k în definiția entropiei scriind

$$S = k \ln \Delta\Gamma \tag{9.2}$$

în loc de (7.7).

Astfel, formula (9.1) — care definește temperatura și, cu ea, toate relațiile generale ale termodinamicii ce vor fi obținute mai departe în acest capitol — rămîn neschimbate la trecerea la grade.

În acest fel, trecerea la grade se reduce la transformările următoare în toate formulele

$$T \to kT, \quad S \to \frac{S}{k}. \tag{9.3}$$

§ 10. Mișcarea macroscopică

Spre deosebire de mișcarea microscopică a moleculelor, se numește mișcare macroscopică o mișcare la care participă toate părțile macroscopice ale corpului ca întreg. Să analizăm problema posibilității ca o mișcare macroscopică să poată exista la echilibru termodinamic.

Să împărțim corpul într-un mare număr de părți mici (dar macroscopice) și fie M_a, E_a, $\mathbf{P}_a$ masa, energia și impulsul părții a. Entropia S_a a fiecărei părți este funcție de energia internă a acelei părți, adică de diferența dintre energia ei totală E_a și energia cinetică $P_a^2/2M_a$ a mișcării sale macroscopice[1]. De aceea, entropia totală a corpului se poate scrie sub forma

$$S = \sum_a S_a \left(E_a - \frac{P_a^2}{2M_a} \right). \tag{10.1}$$

Vom presupune că sistemul este izolat. Atunci, în afara de energia sa se mai conservă și impulsul total și momentul cinetic total ale corpului

$$\sum_a \mathbf{P}_a = \text{const.}, \quad \sum_a [\mathbf{r}_a \mathbf{P}_a] = \text{const.} \tag{10.2}$$

($\mathbf{r}_a$ fiind vectorul de poziție al părții respective). La echilibru entropia totală S a corpului ca funcție de impulsurile $\mathbf{P}_a$ are un maxim cu condițiile suplimentare (10.2). Utilizînd metoda bine cunoscută a multiplicatorilor lui Lagrange, vom găsi condițiile necesare de maxim egalînd cu zero derivatele în raport cu $\mathbf{P}_a$ ale sumei

$$\sum_a \{ S_a + \mathbf{a}\mathbf{P}_a + \mathbf{b}[\mathbf{r}_a \mathbf{P}_a] \} \tag{10.3}$$

[1] Faptul că entropia corpului nu este funcție decît de energia internă a acestuia, rezultă direct din principiul relativității al lui Galilei: numărul stărilor cuantice, deci ponderea statistică (al cărui logaritm este entropia), trebuie să fie același pentru toate sistemele inerțiale și, în particular, pentru cel în care corpul este în repaus.

unde a și b sînt vectori constanți. Diferențiind[1] S_a după $\mathbf{P}_a$ și ținînd cont de definiția temperaturii, obținem

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{P}_a} S_a \left(E_a - \frac{P_a^2}{2M_a} \right) = - \frac{\mathbf{P}_a}{M_a T} = - \frac{\mathbf{v}_a}{T}$$

($\mathbf{v}_a = \mathbf{P}_a / M_a$ este viteza părții a a corpului). Ca urmare, diferențiind (10.3), găsim

$$- \frac{\mathbf{v}_a}{T} + \mathbf{a} + [\mathbf{b}\mathbf{r}_a] = 0$$

sau

$$\mathbf{v}_a = \mathbf{u} + [\Omega \mathbf{r}_a] \qquad (10.4)$$

unde $\mathbf{u} = T\mathbf{a}$ și $\Omega = T\mathbf{b}$ sînt vectori constanți.

Rezultatul obținut are un sens fizic simplu. Dacă vitezele tuturor părților corpului se determină cu formula (10.4), cu aceleași valori ale lui u și Ω pentru toate părțile, aceasta înseamnă că avem de-a face cu o mișcare de translație a corpului ca întreg cu viteza u constantă și cu o rotație cu o viteză unghiulară constantă Ω. În acest fel, am ajuns la următorul rezultat foarte important: la echilibru termodinamic un sistem izolat nu poate avea decît o mișcare de translație uniformă și o mișcare de rotație, ca întreg; nu mai este posibilă nici o altă mișcare internă dacă starea este de echilibru[2].

În cele ce urmează vom examina, de regulă, numai corpuri imobile; ca urmare, energia E va fi chiar energia internă a corpului.

Pînă aici am folosit numai condiția necesară de maxim a entropiei în funcție de impulsuri și am omis condiția suficientă impusă de derivatele secunde. Este ușor de văzut că această ultimă condiție duce la o concluzie foarte importantă și anume că temperatura nu poate fi decît pozitivă[3]: $T > 0$. Pentru a demonstra aceasta nici nu este necesar să calculăm derivatele secunde, ci să facem doar următorul raționament.

Să considerăm un corp mobil ca întreg și izolat. Dacă temperatura ar fi negativă, entropia ar crește cînd argumentul ei ar descrește. Cum entropia nu poate decît să crească, corpul ar tinde să se dezintegreze spontan dispersîndu-se în spațiu (cu impulsul total $\Sigma \mathbf{P}_a = 0$), astfel încît argumentul fiecărui termen S_a al sumei (10.1) să capete cea mai mică valoare posibilă. În alți termeni, pentru $T < 0$ n-ar fi posibil să existe, în general, corpuri în echilibru.

În legătură cu aceasta, observăm următoarele. Cu toate că temperatura unui corp sau a uneia oarecare dintre părțile sale nu poate fi niciodată negativă, pot exista stări de echilibru incomplet la care temperatura negativă corespunde unei părți determinate a gradelor de libertate ale corpului (pentru mai multe detalii vezi § 73).

---

[1] Derivatele unui scalar în raport cu componentele unui vector trebuie interpretate ca fiind tot un vector ale cărui componente sînt chiar derivatele respective.

[2] Pentru evitarea unor neînțelegeri reamintim o excepție de la această regulă: heliul lichid suprafluid nu se poate roti ca un întreg. Acest efect este examinat în alt volum al acestui tratat; aici indicăm numai faptul că demonstrația de mai sus este incompletă pentru acest caz, deoarece distribuția vitezelor se supune încă unei condiții suplimentare (mișcarea potențială a suprafluidului), condiție care trebuie folosită la căutarea maximului entropiei.

[3] Temperatura $T = 0$ K (zero absolut) corespunde la $-273{,}15$°C.

§ 11. Procesul adiabatic

Printre diversele acțiuni exterioare la care poate fi supus un corp, cele care se reduc la variații ale condițiilor externe (exterioare) ocupă un loc special. Prin condiție exterioară înțelegem diverse cîmpuri externe. În practică, cel mai adesea valoarea dată a volumului corpului joacă rolul de condiție externă. Într-un anumit sens, acest caz poate fi considerat întotdeauna ca un fel de cîmp extern, căci pereții care limitează volumul sînt, prin acțiunea lor, echivalenți cu acțiunea unei bariere de potențial ce se opune ieșirii moleculelor în exteriorul corpului.

Dacă corpul nu este supus nici unei acțiuni exterioare, se spune că sistemul este *izolat termic* (*termoizolat*). Subliniem că deși un corp termoizolat nu interacționează direct cu alte corpuri, totuși el nu este complet izolat, energia sa putînd varia în timp.

Din punct de vedere pur mecanic, un corp termoizolat nu se distinge de un corp izolat decît prin aceea că funcția Hamilton a corpului (energia) depinde explicit de timp datorită prezenței unui cîmp extern variabil: $E=E(p, q, t)$. Dacă sistemul ar interacționa direct cu alte corpuri, el nu ar avea o funcție Hamilton, căci interacția ar depinde atunci nu numai de coordonatele moleculelor corpului considerat, ci și de coordonatele moleculelor celorlalte corpuri.

Această circumstanță conduce la faptul că legea creșterii entropiei este valabilă nu numai pentru corpurile izolate, ci și pentru corpurile termoizolate. Într-adevăr, cîmpul exterior trebuie privit ca o funcție dată de coordonate și de timp, neglijînd acțiunea inversă — a corpului asupra cîmpului. Cu alte cuvinte, cîmpul este privit ca un obiect pur mecanic și nu unul statistic și în acest sens se poate spune că entropia sa este zero. Din aceasta rezultă afirmația de mai sus.

Să presupunem acum că sistemul de studiat este termoizolat și că condițiile externe în care se găsește variază suficient de lent. Un astfel de proces poartă numele de *adiabatic*. Să arătăm că într-un proces adiabatic entropia corpului nu variază, adică procesul este reversibil.

Vom caracteriza acțiunile exterioare prin anumiți parametri care sînt funcții date de timp. Să presupunem, de exemplu, că nu avem decît un singur parametru de acest gen și că-l notăm cu λ. Derivata entropiei în raport cu timpul $\mathrm{d}S/\mathrm{d}t$ va depinde într-un anumit mod de viteza de variație $\mathrm{d}\lambda/\mathrm{d}t$ a parametrului λ. Cum $\mathrm{d}\lambda/\mathrm{d}t$ este mic, putem dezvolta pe $\mathrm{d}S/\mathrm{d}t$ în serie după puterile lui $\mathrm{d}\lambda/\mathrm{d}t$. Termenul de ordinul zero al dezvoltării (care nu conține pe $\mathrm{d}\lambda/\mathrm{d}t$) se anulează, deoarece pentru $\mathrm{d}\lambda/\mathrm{d}t=0$ trebuie să avem și $\mathrm{d}S/\mathrm{d}t=0$, căci entropia unui sistem izolat care se află în echilibru termodinamic, în condiții externe constante, nu variază. Dar și termenul de ordinul întîi, proporțional cu $\mathrm{d}\lambda/\mathrm{d}t$, trebuie să se anuleze. Într-adevăr, acest termen își schimbă semnul la schimbarea semnului lui $\mathrm{d}\lambda/\mathrm{d}t$, însă — conform legii creșterii entropiei — derivata $\mathrm{d}S/\mathrm{d}t$, trebuie să fie întotdeauna pozitivă. De aici rezultă că dezvoltarea lui $\mathrm{d}S/\mathrm{d}t$ începe cu termenul de ordinul doi, adică la valori mici ale lui $\mathrm{d}\lambda/\mathrm{d}t$ avem

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}=A\left(\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}t}\right)^2$$

de unde

$$\frac{dS}{d\lambda} = A\,\frac{d\lambda}{dt}.$$

Prin urmare, cînd $d\lambda/dt$ tinde către zero, se anulează şi $dS/d\lambda$, ceea ce demonstrează că procesul adiabatic este reversibil.

Subliniem că deşi procesul adiabatic este reversibil, nu orice proces reversibil este şi adiabatic. Condiţia de reversibilitate a unui proces nu cere decît ca entropia unui sistem izolat să fie constantă, în timp ce entropia părţilor sistemului poate fie să crească, fie să descrească. În decursul procesului adiabatic, însă, se cere să fie îndeplinită o condiţie mai tare şi anume ca entropia corpului dat să rămînă constantă, acest corp nefiind decît o parte a unui sistem izolat.

Mai sus am definit procesul adiabatic ca fiind un proces suficient de lent. Mai exact se poate spune că condiţiile externe trebuie să varieze destul de lent pentru ca să putem considera că sistemul se află în stare de echilibru corespunzător condiţiilor externe de moment. În alţi termeni, procesul trebuie să fie lent în raport cu procesele care duc la stabilirea echilibrului în corpul respectiv[1].

Să demonstrăm o formulă care permite de a calcula pe cale pur termodinamică diversele valori medii. Pentru aceasta vom presupune că sistemul efectuează un proces adiabatic şi vom determina derivata dE/dt a energiei lui în raport cu timpul. Prin definiţie, energia termodinamică este

$$E = \overline{E(p, q; \lambda)}$$

unde $E(p, q; \lambda)$ este funcţia Hamilton a corpului care depinde de λ ca parametru. După cum se ştie din mecanică (v. vol. I, § 40) derivata totală în raport cu timpul a funcţiei lui Hamilton este egală cu derivata ei parţială în raport cu timpul

$$\frac{dE(p, q; \lambda)}{dt} = \frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial t}.$$

În cazul de faţă $E(p, q; \lambda)$ depinde explicit de timp prin intermediul lui $\lambda(t)$ şi de aceea putem scrie:

$$\frac{dE(p, q; \lambda)}{dt} = \frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda}\,\frac{d\lambda}{dt}.$$

Deoarece operaţia de mediere statistică şi operaţia de derivare în raport cu timpul pot fi efectuate în orice ordine, avem

$$\frac{dE}{dt} = \overline{\frac{dE(p, q; \lambda)}{dt}} = \overline{\frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda}}\,\frac{d\lambda}{dt} \qquad (11.1)$$

[1] De fapt, această condiţie poate părea foarte slabă, căci un proces adiabatic „lent" poate fi de fapt „rapid". Astfel, în timpul dilatării unui gaz (să spunem într-un cilindru cu piston), viteza pistonului nu trebuie să fie mică decît în raport cu viteza sunetului în gaz, adică, în practică, ea poate fi foarte mare.

În cursurile de fizică generală, o destindere adiabatică (sau compresie) se defineşte adesea ca „suficient de rapidă". Prin aceasta se înţelege un alt aspect al problemei: procesul trebuie să fie atît de rapid încît sistemul să nu aibă timp să schimbe căldură cu mediul exterior. Astfel se are în vedere condiţia care trebuie asigurată în practică pentru izolarea termică a corpului şi se presupune că condiţia ca procesul să fie lent în raport cu procesele de stabilire a echilibrului este automat îndeplinită.

(derivata $d\lambda/dt$ este o funcție dată de timp și poate fi scoasă de sub semnul de mediere).

Foarte important este faptul că deoarece procesul la care se referă (11.1) este adiabatic, valoarea medie a derivatei $\partial E(p, q; \lambda)/\partial\lambda$ poate fi interpretată ca media statistică corespunzătoare echilibrului la o valoare dată a parametrului λ, adică pentru condiții externe corespunzătoare momentului respectiv.

Derivata dE/dt poate fi scrisă și sub altă formă, privind mărimea termodinamică E ca funcție de entropia corpului S și de parametrul extern λ. Deoarece într-un proces adiabatic entropia S rămîne constantă, avem

$$\frac{dE}{dt} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_S \frac{d\lambda}{dt} \qquad (11.2)$$

unde indicele la derivată ne spune că aceasta este calculată la S constant.

Comparînd (11.1) cu (11.2), găsim

$$\overline{\frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda}} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_S . \qquad (11.3)$$

Aceasta este formula căutată. Ea ne permite să calculăm pe cale pur termodinamică valorile medii (folosind distribuția statistică de echilibru) ale mărimilor de forma $\partial E(p, q; \lambda)/\partial\lambda$. Acestea sînt mărimile cu care vom avea de-a face cînd vom studia corpurile macroscopice și, ca urmare, formula (11.3) joacă un rol foarte important în fizica statistică. De exemplu, acesta poate fi cazul cînd calculăm diversele forțe care acționează asupra unui corp (în acest caz parametrii λ sînt coordonatele diverselor părți ale corpului; a se vedea paragraful următor, unde apar forțele de presiune), la calculul momentelor electrice sau magnetice ale corpului (caz în care parametrii λ sînt intensitățile cîmpurilor electric și magnetic) etc.

Toate raționamentele care au fost făcute pînă aici, și care se refereau la mecanica clasică, pot fi transpuse direct la cazul cuantic numai că în loc de energia $E(p, q; \lambda)$ trebuie să înțelegem operatorul hamiltonian $\hat{H}$. Formula (11.3) se va scrie sub forma

$$\overline{\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_S \qquad (11.4)$$

unde semnul de medie se referă la medierea statistică completă, care include în sine automat și medierea cuantică.

§ 12. Presiunea

Energia corpului E fiind o mărime termodinamică, este și o mărime aditivă: energia unui corp se compune aditiv din energiile părților acestuia (macroscopice)[1]. Entropia, care este de asemenea o mărime termodinamică fundamentală, este și ea aditivă.

[1] Această proprietate se datorește faptului că neglijăm energia de interacție, ceea ce nu mai putem face dacă ne interesează în mod special efectele legate de prezența suprafeței de separare între diversele părți ale corpului (capitolul XV este consacrat acestor efecte).

Aditivitatea energiei și a entropiei conduce la următorul rezultat foarte important: dacă sistemul se află în stare de echilibru termodinamic, se poate afirma că entropia sa — la o valoare dată a energiei (sau energia sa la o valoare dată a entropiei) — nu depinde decît de *volumul* corpului, nu și de forma sa[1].

Într-adevăr, modificarea formei corpului poate fi privită ca o permutare a diverselor sale părți, ceea ce lasă neschimbată entropia și energia, care sînt mărimi aditive. Se presupune, evident, că sistemul nu se află într-un cîmp de forțe externe, deci că translația în spațiu a diferitelor părți ale corpului nu duce la o variație a energiei sale.

Astfel, starea macroscopică a unui corp imobil care se află în echilibru termic este complet determinată de două mărimi, de exemplu volumul și energia. Toate celelalte mărimi termodinamice pot fi exprimate ca funcții de acestea două. Ca urmare a acestei dependențe mutuale a diverselor mărimi termodinamice, este evident că putem lua ca variabile independente orice pereche de astfel de mărimi.

Să găsim acum forța cu care corpul acționează asupra suprafeței volumului său. Conform cu formulele binecunoscute din mecanică, forța exercitată asupra unui element de arie ds este egală cu

$$\mathbf{F} = -\frac{\partial E(p, q; \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}}$$

unde $E(p, q; \mathbf{r})$ este energia corpului ca funcție de impulsurile și coordonatele particulelor sale și, de asemenea, de raza vectoare a elementului de arie care, în acest caz, joacă rolul de parametru extern. Mediind această formulă și folosind formula (11.3), obținem

$$\overline{\mathbf{F}} = -\overline{\frac{\partial E(p, q; \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}}} = -\left(\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}}\right)_S = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}}$$

unde V este volumul. Deoarece variația volumului este egală cu $ds\, dr$, ds fiind elementul de arie, iar $\partial V/\partial \mathbf{r} = ds$, avem

$$\overline{\mathbf{F}} = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S ds.$$

De aici se vede că forța medie care acționează asupra elementului de arie este îndreptată după normala la acest element și este proporțională cu aria (*legea lui Pascal*). Valoarea absolută a forței care acționează pe unitatea de arie a suprafeței este egală cu

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S. \qquad (12.1)$$

Această mărime se numește *presiune*[2].

---

[1] Trebuie observat că aceste afirmații nu sînt de fapt valabile decît pentru lichide și gaze și nu pentru corpurile solide. Pentru a modifica forma unui corp solid (deformare) trebuie să efectuăm un anumit lucru, ceea ce are drept efect variația energiei corpului. Acest fapt este legat de acela că starea deformată a corpului solid este o stare de echilibru incomplet (însă timpul de relaxare pentru stabilirea echilibrului complet este așa de mare încît, sub toate aspectele, un corp deformat poate fi adesea considerat ca fiind în echilibru).

[2] Deși, în mod uzual, presiunea se notează cu p, vom păstra notația din cartea originală, a cărei justificare rezidă în folosirea lui p pentru impulsul generalizat (N. trad.).

Cînd am definit temperatura pe baza relației (9.1) era vorba despre un corp fără contact direct cu nici un alt corp și, în particular, fără un mediu exterior. În aceste condiții se poate vorbi despre variațiile energiei și ale entropiei corpului fără a preciza caracterul procesului. În cazul general al unui corp care se află în contact cu un mediu exterior (sau mărginit de pereții unui vas), formula (9.1) trebuie puțin modificată. Într-adevăr, dacă în timpul procesului volumul corpului variază, aceasta va avea inevitabil consecințe asupra stării corpului în contact și pentru a determina temperatura va trebui să luăm în considerație simultan toate corpurile în contact (de exemplu, corpul și recipientul care îl conține). Cînd vrem, însă, să determinăm temperatura numai pe baza mărimilor termodinamice ale unui singur corp, trebuie să presupunem volumul acestuia constant. Cu alte cuvinte, temperatura se definește ca derivata energiei corpului în raport cu entropia sa la volum constant

$$T=\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V. \tag{12.2}$$

Egalitățile (12.1) și (12.2) pot fi scrise împreună sub forma relației următoare între diferențiale

$$\mathrm{d}E=T\,\mathrm{d}S-P\,\mathrm{d}V. \tag{12.3}$$

Aceasta este una din cele mai importante relații ale termodinamicii.

Presiunile corpurilor care se găsesc în echilibru unele cu altele sînt egale. Această afirmație rezultă direct din faptul că echilibrul termodinamic presupune, în orice caz, prezența echilibrului mecanic; altfel spus, forțele de interacție dintre două corpuri oarecare (pe suprafața lor de contact) trebuie să se compenseze reciproc, adică să fie egale în valoare absolută și să aibă sensuri opuse.

Egalitatea presiunilor la echilibru poate fi obținută de asemenea din condiția de maxim a entropiei, așa cum am obținut în § 9 egalitatea temperaturilor. În acest caz să considerăm două părți ale unui sistem izolat, la echilibru, care se află în contact. Una din condițiile necesare de maxim al entropiei este cea de maxim în raport cu variația volumelor V_1 și V_2 ale celor două părți, stările celorlalte părți rămînînd nemodificate; aceasta înseamnă că suma V_1+V_2 rămîne constantă. Dacă S_1 și S_2 sînt entropiile celor două părți, avem

$$\frac{\partial S}{\partial V_1}=\frac{\partial S_1}{\partial V_1}+\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\frac{\partial V_2}{\partial V_1}=\frac{\partial S_1}{\partial V_1}-\frac{\partial S_2}{\partial V_2}=0.$$

Dar din relația (12.3), scrisă sub forma

$$\mathrm{d}S=\frac{1}{T}\,\mathrm{d}E+\frac{P}{T}\,\mathrm{d}V,$$

găsim că $\frac{\partial S}{\partial V}=\frac{P}{T}$, astfel că $P_1/T_1=P_2/T_2$. Deoarece la echilibru temperaturile T_1 și T_2 sînt egale, obținem condiția căutată a egalității presiunilor: $P_1=P_2$.

Trebuie avut în vedere faptul că la stabilirea echilibrului termic, egalitatea presiunilor (adică echilibrul mecanic) se stabilește mult mai repede decît egalitatea temperaturilor; de aceea se întîlnește adesea cazul în care

presiunea în întreg corpul este aceeași, în timp ce temperatura nu a ajuns la o valoare constantă. Aceasta decurge din faptul că atunci cînd presiunea nu este aceeași în întreg corpul, au loc mișcări macroscopice rapide care au ca rezultat egalizarea presiunii, în timp ce egalizarea temperaturii nu este legată de mișcări macroscopice.

Este ușor de văzut că în orice stare de echilibru a corpului, presiunea trebuie să fie o mărime pozitivă. Într-adevăr, pentru $P>0$ avem $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E>0$ și entropia nu ar crește decît la dilatarea corpului, acțiune căreia i se opun corpurile înconjurătoare. Din contră, pentru $P<0$ am avea $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E<0$ și corpul ar avea tendința să se contracte spontan, deoarece aceasta ar duce la creșterea entropiei.

Există totuși o diferență esențială între cerința de a exista o temperatură pozitivă și cea de a exista o presiune pozitivă. Corpurile cu temperatură negativă ar fi total instabile și, în principiu, ele nu pot exista în natură. Din contră, stări (de neechilibru) cu presiune negativă pot fi realizate în natură, însă ele au o stabilitate limitată. Într-adevăr, o compresie spontană a corpului este legată de „dezlipirea" sa de pereții recipientului sau de apariția unor cavități interne, deci de apariția unei noi suprafețe; acest fenomen face posibilă realizarea unor presiuni negative în așa-numitele stări metastabile[1].

§ 13. Lucrul mecanic și căldura

Forțele exterioare aplicate unui corp îi pot furniza acestuia *lucru* mecanic, care se determină conform legilor generale ale mecanicii ca fiind egal cu produsul dintre forțe și deplasările corespunzătoare produse de ele. Acest lucru poate fi cheltuit pentru a imprima corpului o mișcare macroscopică (în general prin variația energiei cinetice a acestuia) și a-l deplasa într-un cîmp exterior (de exemplu, pentru a-l ridica în cîmpul gravitațional). Pe noi ne interesează în primul rînd acele forțe care fac să varieze volumul corpului (adică forțele externe care conduc la comprimarea corpului, lăsîndu-l însă imobil).

În cele ce urmează vom considera pozitiv lucrul R efectuat de forțele exterioare asupra corpului dat. Lucrul R va fi considerat negativ dacă corpul efectuează lucru (egal cu $|R|$) asupra unui obiect exterior oarecare (de exemplu, în cazul dilatării sale).

Avînd în vedere că forța care acționează asupra unității de arie a suprafeței corpului este presiunea și că produsul elementului de arie cu deplasarea sa este elementul de volum, găsim că lucrul mecanic primit de corp în decursul variației volumului său (în unitatea de timp), este

$$\frac{dR}{dt}=-P\frac{dV}{dt} \tag{13.1}$$

(la comprimarea corpului avem $\frac{dV}{dt}<0$ și deci $\frac{dR}{dt}>0$).

[1] Pentru definiția stărilor metastabile v. § 21; pentru presiuni negative vezi, de asemenea, pag. 239.

Această formulă este aplicabilă atît în cazul proceselor reversibile cît și în cazul proceselor ireversibile; trebuie doar să avem grijă să fie îndeplinită o singură condiție și anume ca presiunea să fie aceeași în tot corpul, adică să avem echilibru mecanic.

Dacă corpul este termoizolat, toate variațiile energiei sale sînt legate de lucrul pe care îl primește. În cazul general al corpurilor care nu sînt termoizolate, un corp primește (sau cedează) energie prin transmisie directă corpurilor cu care este în contact. Această parte a variației de energie primită (sau cedată) de corp se numește *căldură*, Q, primită (sau cedată). În acest fel, variația energiei corpului (în unitatea de timp) poate fi pusă sub forma

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dR}{dt} + \frac{dQ}{dt}. \tag{13.2}$$

Ca și în cazul lucrului mecanic, căldura primită de corp de la sursele externe este pozitivă.

Prin energia E din (13.2) trebuie înțeleasă, în general, energia totală a corpului, care include și energia cinetică a mișcării macroscopice. În mod obișnuit se consideră lucrul mecanic legat de variația volumului unui corp nemișcat; în acest caz, energia totală se reduce la energia internă a corpului.

În condițiile în care lucrul mecanic se determină prin formula (13.1), avem pentru căldură

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dE}{dt} + P\frac{dV}{dt}. \tag{13.3}$$

Presupunem că, în decursul întregului proces, corpul poate fi considerat ca aflîndu-se, la orice moment, în echilibru termic corespunzător valorilor energiei și volumului său la acel moment (subliniem că aceasta nu înseamnă că procesul trebuie să fie reversibil, deoarece corpul poate să nu fie în echilibru cu mediul exterior). Pe baza relației (12.3), care determină diferențiala funcției $E(S, V)$ și care dă energia corpului la echilibru, putem atunci scrie că

$$\frac{dE}{dt} = T\frac{dS}{dt} - P\frac{dV}{dt}.$$

Comparînd cu (13.3) găsim pentru căldură

$$\frac{dQ}{dt} = T\frac{dS}{dt}. \tag{13.4}$$

Lucrul dR și căldura dQ, primite de corp în decursul unui proces infinitezimal de variația a stării sale, nu sînt diferențiale totale ale unor anumite mărimi[1]. Numai suma $dQ+dR$, adică variația energiei dE, este o diferențială totală. De aceea, se poate vorbi de energia E într-o stare dată, dar nu se poate vorbi niciodată, de exemplu, de căldura pe care o are corpul în starea dată. Cu alte cuvinte, energia corpului nu se poate niciodată împărți în termică și mecanică. O astfel de împărțire are sens numai cînd este vorba despre variațiile de energie. Variația energiei atunci cînd corpul trece dintr-o stare în alta se poate separa în căldura primită (sau cedată) de către corp și în lucrul mecanic primit de corp (sau efectuat de acesta). Această separare nu este determinată în mod univoc de către stările inițială și finală ale corpului, ci depinde de procesul care a avut loc. Cu alte cuvinte, căldura și lucru

[1] În acest sens notațiile dR și dQ nu sînt deloc precise și vom evita să le folosim.

mecanic sînt funcții de procesul care a avut loc și nu numai de stările inițială și finală. În particular, această afirmație devine evidentă în cazul în care corpul efectuează un proces ciclic, care începe și se termină în aceeași stare. Într-adevăr, în acest caz variația energiei este nulă, dar în același timp corpul poate primi (sau ceda) căldura (sau lucru mecanic). Matematic aceasta se exprimă prin faptul că integrala, luată pe un contur închis, din diferențiala totală dE este nulă, iar integralele din dQ sau dR, care nu sînt diferențiale totale exacte, nu sînt nule.

Căldura pe care trebuie să o primească un corp atunci cînd temperatura sa crește cu o unitate de temperatură poartă numele de *capacitate calorică*. Evident, capacitatea calorică depinde de condițiile în care a fost încălzit corpul. Deosebim astfel capacitatea calorică la volum constant C_v și capacitatea calorică la presiune constantă C_p. Evident că

$$C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \tag{13.5}$$

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P, \tag{13.6}$$

Să ne oprim acum la acele cazuri în care formula (13.4) pentru căldură nu se aplică și totuși este posibil de a stabili pentru această mărime anumite inegalități. Există procese în care corpul nu se află în stare de echilibru, deși temperatura (sau presiunea) este aceeași în tot corpul. Acesta este cazul, de exemplu, al unui amestec omogen de substanțe între care au loc reacții chimice. Ca urmare a existenței în corpul însuși a unui proces ireversibil (reacția chimică), entropia lui crește independent de căldura primită și se poate afirma că inegalitatea

$$\frac{dQ}{dt} < T\frac{dS}{dt} \tag{13.7}$$

este verificată.

Un alt caz cînd poate fi scrisă o inegalitate asemănătoare este cel al unui proces ireversibil, care are ca efect trecerea corpului dintr-o stare de echilibru în altă stare de echilibru, vecină cu starea inițială, însă în timpul procesului corpul nu se află în stare de echilibru[1]. În acest caz, între căldura primită în decursul procesului, δQ, și variația de entropie δS are loc inegalitatea

$$\delta Q < T\delta S. \tag{13.8}$$

§ 14. Funcția termică

Dacă în timpul procesului volumul corpului rămîne constant, atunci $dQ = dE$, adică căldura primită de corp este egală cu variația energiei acestuia. Dacă, însă, procesul are loc la presiune constantă, atunci căldura poate fi scrisă sub forma de diferențială

$$dQ = d(E + PV) = dW \tag{14.1}$$

[1] Un exemplu este așa numitul proces Joule-Thomson (v. § 18) în care presiunea variază foarte puțin.

a unei anumite mărimi

$$W=E+PV, \tag{14.2}$$

care poartă numele de *funcție termică* a corpului[1]. Variația funcției termice în procesele care au loc la presiune constantă este egală deci cu căldura primită de corp.

Este ușor de găsit cu ce este egală diferențiala totală a funcției termice. Înlocuind $dE=T\,dS-P\,dV$ în $dW=dE+P\,dV+V\,dP$, găsim

$$dW=T\,dS+V\,dP. \tag{14.3}$$

De aici rezultă că

$$T=\left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_P, \quad V=\left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_S, \tag{14.4}$$

Dacă corpul este termoizolat (reamintim că aceasta nu înseamnă nicidecum că el este complet izolat), atunci $dQ=0$ și din (14.1) rezultă că în procesele care au loc în corpurile termoizolate la presiune constantă

$$W=\text{const.}, \tag{14.5}$$

adică funcția lor termică se conservă.

Folosind relația $dE=T\,dS-P\,dV$, capacitatea calorică C_v poate fi scrisă și sub forma

$$C_v=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V. \tag{14.6}$$

Pentru capacitatea calorică C_p avem în mod analog

$$C_p=\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_P. \tag{14.7}$$

Observăm că, la presiune constantă, funcția termică are aceleași proprietăți pe care le are energia la volum constant.

§ 15. Energia liberă și potențialul termodinamic

Lucrul mecanic corespunzător unei variații izoterme reversibile infinit mici a stării corpului se poate scrie ca diferențiala unei anumite mărimi

$$dR=dE-dQ=dE-T\,dS=d(E-TS)$$

sau

$$dR=dF \tag{15.1}$$

unde

$$F=E-TS \tag{15.2}$$

este o nouă funcție de stare a corpului, care se numește *energie liberă* a acestuia. Astfel, lucrul mecanic corespunzător unui proces izoterm reversibil este egal cu variația energiei libere a corpului.

Să găsim acum diferențiala energiei libere. Înlocuind $dE=T\,dS-P\,dV$ în $dF=dE-T\,dS-S\,dT$, obținem

$$dF=-S\,dT-P\,dV. \tag{15.3}$$

De aici rezultă egalitățile evidente

$$S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad P=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \tag{15.4}$$

[1] Ea se mai numește și *entalpie* sau *conținut termic*.

Folosind relația $E=F+TS$, putem exprima energia prin energia liberă sub forma

$$E=F-T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V=-T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{F}{T}\right)_V. \tag{15.5}$$

Formulele (12.1—2), (14.4), (15.4) arată că, știind oricare din mărimile E, W sau F (ca funcție de cele două variabile corespunzătoare) și calculînd derivatele lor parțiale, putem determina toate celelalte mărimi termodinamice. Din acest motiv mărimile E, W, F se numesc în general *potențiale termodinamice* (prin analogie cu potențialul mecanic) sau funcții caracteristice: energia E în raport cu variabilele S și V; funcția termică W în raport cu S și P; energia liberă F în raport cu T și V.

Mai lipsește doar potențialul în raport cu variabilele P și T. Pentru obținerea lui introducem în (15.3) $P\,dV=d(PV)-V\,dP$ și trecem în stînga termenul $d(PV)$, de unde rezultă

$$d\Phi=-S\,dT+V\,dP \tag{15.6}$$

unde s-a introdus noua mărime

$$\Phi=E-TS+PV=F+PV=W-TS, \tag{15.7}$$

numită *potențial termodinamic* (în sens restrîns al cuvîntului)[1].

Din (15.6) avem egalitățile evidente

$$S=-\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_P,\quad V=\left(\frac{\partial\Phi}{\partial P}\right)_T. \tag{15.8}$$

Funcția termică se exprimă prin Φ la fel cum se exprimă E prin F

$$W=\Phi-T\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_P=-T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\Phi}{T}\right)_P. \tag{15.9}$$

Dacă, în afară de volum, există și alți parametri λ_i, care determină starea sistemului, atunci expresia pentru diferențiala energiei trebuie completată cu termeni proporționali cu $d\lambda_i$

$$dE=T\,dS-P\,dV+\sum_i \Lambda_i\,d\lambda_i \tag{15.10}$$

unde Λ_i reprezintă anumite funcții de starea corpului. Deoarece transformarea la alte potențiale nu privește variabilele λ_i, este clar că termenii suplimentari se adaugă la diferențialele potențialelor F, Φ și W

$$dF=-S\,dT-P\,dV+\sum_i \Lambda_i\,d\lambda_i$$

etc. Astfel mărimile Λ_i pot fi obținute derivînd în raport cu λ_i oricare din potențiale (aici trebuie avut însă în vedere care variabile rămîn constante cînd derivăm). Folosind formula (11.3) putem scrie relația analogă

$$\overline{\frac{\partial E(p,q;\lambda)}{\partial\lambda}}=\left(\frac{\partial F}{\partial\lambda}\right)_{T,V}, \tag{15.11}$$

care ne dă valoarea medie a derivatei funcției Hamilton a corpului în raport cu un parametru oarecare, în funcție de derivata energiei libere în raport cu același parametru (în mod analog se exprimă această derivată în raport cu derivatele lui Φ sau W).

[1] În literatura de specialitate mărimile F și Φ se mai numesc și energie liberă Helmholtz, respectiv energie liberă Gibbs.

Să mai observăm încă următoarele. Dacă parametrii λ_i variază foarte puțin, atunci mărimile E, F, W, Φ variază de asemenea puțin. Evident că aceste variații sînt egale între ele dacă le privim ca avînd fixate perechile respective de variabile

$$(\delta E)_{S,V}=(\delta F)_{T,V}=(\delta W)_{S,P}=(\delta\Phi)_{T,P}. \tag{15.12}$$

Acest rezultat, pe care îl vom numi *teorema micilor creșteri*, va fi folosit adesea în cele ce urmează.

Energia liberă și potențialul termodinamic au o proprietate remarcabilă legată de sensul variației lor într-un proces ireversibil. Să pornim de la inegalitatea (13.7); înlocuind în ea dQ/dt din (13.3) obținem

$$\frac{dE}{dt}+P\frac{dV}{dt}<T\frac{dS}{dt}. \tag{15.13}$$

Să presupunem că procesul este izoterm și izocor (T=const., V=const.). În acest caz inegalitatea de mai sus se poate scrie sub forma

$$\frac{d(E-TS)}{dt}=\frac{dF}{dt}<0. \tag{15.14}$$

Astfel, procesele ireversibile care au loc la temperatură și volum constante sînt însoțite de o descreștere a energiei libere a corpului.

Analog, pentru P=const. și T=const. inegalitatea (15.13) capătă forma

$$\frac{d\Phi}{dt}<0, \tag{15.15}$$

adică procesele ireversibile, care au loc la temperatură și presiune constante, sînt însoțite de o descreștere a potențialului termodinamic[1].

Corespunzător cu aceasta, în starea de echilibru termodinamic energia liberă și potențialul termodinamic al corpului sînt minime — prima în raport cu orice modificare a stării la T și V constant, iar al doilea în raport cu variația stării la T și P constant.

Problemă

Cum se poate calcula energia cinetică medie a particulelor corpului cînd cunoaștem energia liberă a acestuia?

Soluție. Funcția lui Hamilton (sau operatorul lui Hamilton în cazul cuantic) poate fi scrisă sub forma $E(p, q)=U(q)+K(p)$, unde $U(q)$ este energia potențială de interacție a particulelor corpului, iar $K(p)$ energia lor cinetică. Ultima este o formă pătratică în impulsuri și invers proporțională cu masa m a particulelor (pentru corpul format din același tip de particule). De aceea putem scrie, considerînd m ca parametru

$$\frac{\partial E(p, q; m)}{\partial m}=-\frac{1}{m}E_{cin}(p)$$

Aplicînd acum formula (15.11), obținem pentru energia cinetică medie

$$E_{cin}=\overline{E_{cin}(p)}=-m\left(\frac{\partial F}{\partial m}\right)_{T,V}.$$

[1] Reamintim că în ambele cazuri este vorba despre procese (de exemplu, reacțiile chimice) în care corpul nu este în echilibru, astfel că starea sa nu este unic determinată de temperatură și volum (sau presiune).

§ 16. Relații între derivatele mărimilor termodinamice

Perechile de mărimi termodinamice cel mai curent folosite sînt T, V și T, P. Se pune astfel problema de a efectua transformări ale derivatelor mărimilor termodinamice în scopul de a trece de la unele la altele — atît independente, cît și dependente.

Dacă în calitate de variabile independente se folosesc V și T, este comod de a exprima rezultatele transformării în funcție de presiunea P și capacitatea calorică C_v (ca funcții de V și T). Ecuația care leagă presiunea, volumul și temperatura se numește *ecuație de stare* a corpului respectiv. Astfel, formulele despre care este vorba trebuie să ne permită să calculăm diversele derivate ale mărimilor termodinamice folosind ecuația de stare și capacitatea calorică C_v.

Analog, alegînd P și T ca variabile independente, rezultatele transformărilor trebuie să se exprime prin V și C_p (ca funcții de P și T).

Pentru aceasta trebuie avut în vedere că dependența lui C_v de V sau a lui C_p de P (dar nu de temperatură) poate fi de asemenea determinată cu ajutorul ecuației de stare. Într-adevăr, este ușor de văzut că derivata $(\partial C_v/\partial V)_T$ poate fi transformată astfel încît ea să fie determinată prin derivata funcției $P(V, T)$. Folosind faptul că $S=-(\partial F/\partial T)_V$, avem

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T\frac{\partial^2 S}{\partial V\,\partial T} = -T\frac{\partial^3 F}{\partial V\,\partial T^2} = -T\frac{\partial^2}{\partial T^2}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

și, deoarece $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$, obținem formula căutată

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V. \tag{16.1}$$

În mod analog găsim formula

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \tag{16.2}$$

[pentru transformare trebuie folosite formulele (15.8)].

Să arătăm acum modul în care se pot transforma derivatele termodinamice care apar cel mai des.

Derivatele entropiei în raport cu volumul sau presiunea se calculează cu ajutorul ecuației de stare, folosind următoarele formule, care rezultă direct din derivatele mărimilor termodinamice.

Avem astfel

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

sau

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \tag{16.3}$$

Analog obținem

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T,$$

sau

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P . \tag{16.4}$$

Derivata $(\partial E/\partial V)_T$ se calculează pe baza egalității $dE = T\,dS - P\,dV$, ca fiind

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

sau, după înlocuirea formulei (16.3),

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \tag{16.5}$$

În mod analog putem găsi următoarele formule

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{16.6}$$

$$\left(\frac{\partial W}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{16.7}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = C_p - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_V = C_v + V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V . \tag{16.8}$$

În sfîrșit, să arătăm în ce fel se calculează capacitatea calorică C_v folosind capacitatea calorică C_p și ecuația de stare în variabilele T, P. Folosind definiția $C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$, trebuie să transformăm derivata $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ la cealaltă pereche de variabile independente. O astfel de transformare se realizează cu ajutorul jacobienilor[1].

---

[1] Se numește jacobian $\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}$ determinantul

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix} . \tag{I}$$

El are următoarele proprietăți evidente

$$\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \tag{II}$$

$$\frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y . \tag{III}$$

În plus, putem scrie următoarele relații

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)} \frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)} \tag{IV}$$

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial\left(\frac{du}{dt}, v\right)}{\partial(x, y)} + \frac{\partial\left(u, \frac{dv}{dt}\right)}{\partial(x, y)} . \tag{V}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Vom scrie

$$C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = T\frac{\dfrac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)}}{\dfrac{\partial(T, V)}{\partial(T, P)}} = T\frac{\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_P\left(\dfrac{\partial V}{\partial P}\right)_T - \left(\dfrac{\partial S}{\partial P}\right)_T\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\dfrac{\partial V}{\partial P}\right)_T} =$$

$$= C_p - T\frac{\left(\dfrac{\partial S}{\partial P}\right)_T\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\dfrac{\partial V}{\partial P}\right)_T}.$$

Înlocuind aici (16.4), obținem formula căutată

$$C_p - C_v = -T\frac{\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\dfrac{\partial V}{\partial P}\right)_T}. \tag{16.9}$$

În același mod, transformînd $C_p = T\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ cu ajutorul variabilelor T, V, putem obține formula

$$C_p - C_v = -T\frac{\left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\dfrac{\partial P}{\partial V}\right)_T}. \tag{16.10}$$

Derivata $(\partial P/\partial V)_T$ este întotdeauna negativă, deoarece în procesul de dilatare izotermă presiunea nu poate decît să scadă (această afirmație va fi riguros demonstrată în § 21). Din formula (16.10) deducem că pentru orice corp

$$C_p > C_v. \tag{16.11}$$

În destinderea (sau compresia) adiabatică entropia corpului rămîne constantă. De aceea, legătura dintre temperatură, volum și presiunea corpului într-un proces adiabatic se determină cu ajutorul derivatelor calculate la entropie constantă. Să deducem formulele care ne permit să calculăm aceste derivate folosind ecuația de stare și capacitatea calorică.

Derivata temperaturii în raport cu volumul se obține dacă trecem la variabilele independente V și T

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\dfrac{\partial(T, S)}{\partial(V, T)}}{\dfrac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)}} = -\frac{\left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = -\frac{T}{C_v}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

sau, folosind (16.3),

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_v}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \tag{16.12}$$

În mod asemănător găsim formula

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{16.13}$$

BCUIAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din aceste formule se vede că dacă coeficientul de dilatare termică $(\partial V/\partial T)_P$ este pozitiv (negativ), atunci la destinderea adiabatică temperatura corpului scade (crește)[1].

Mai departe, să calculăm compresibilitatea adiabatică a corpului. Avem

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{\partial(V,S)}{\partial(P,S)} = \frac{\dfrac{\partial(V,S)}{\partial(V,T)}\dfrac{\partial(V,T)}{\partial(P,T)}}{\dfrac{\partial(P,S)}{\partial(P,T)}} = \frac{\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_P}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

sau

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{C_v}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \tag{16.14}$$

Avînd în vedere că $C_p > C_v$ rezultă de aici că, în valoare absolută, compresibilitatea adiabatică este întotdeauna mai mică decît compresibilitatea izotermă.

Folosind formulele (16.9—10), putem obține din (16.14) relațiile

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \tag{16.15}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - \frac{T}{C_v}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2. \tag{16.16}$$

§ 17. Scara termodinamică a temperaturilor

Să arătăm în ce mod se poate obține, cel puțin în principiu, scara termodinamică de temperatură, folosind în acest scop un corp oarecare, a cărui ecuație de stare nu se cunoaște dinainte. Cu alte cuvinte, problema care se pune este de a stabili cu ajutorul acestui corp funcția $T = T(\tau)$ între scara absolută de temperatură T și o altă scară convențională τ pe baza unui „termometru" cu gradație arbitrară.

Pentru aceasta vom porni de la următoarea relație (toate mărimile se referă la corpul respectiv)

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

(am folosit (16.4)). Deoarece τ și T sînt legate printr-o relație biunivocă, atunci este indiferent că scriem derivata la T sau τ constant. Derivata $\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ o scriem sub forma

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P \frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}T}.$$

Obținem astfel

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P \frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}T}$$

[1] În § 21 se va demonstra riguros că întotdeauna $C_v > 0$ și, de aceea, și $C_p > 0$

sau

$$\frac{d \ln T}{d\tau} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P}{\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_\tau}. \qquad (17.1)$$

În partea dreaptă a egalității se află mărimi care pot fi măsurate direct ca funcții de temperatura convențională τ: $(\partial Q/\partial P)_\tau$ este determinată de căldura care trebuie comunicată corpului astfel încît în cursul dilatării temperatura lui să rămînă constantă, iar derivata $\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P$ se determină prin variația volumului corpului în timpul încălzirii. În acest fel, formula (17.1) rezolvă problema pusă, permițînd determinarea funcției $T=T(\tau)$.

Nu trebuie uitat că prin integrarea relației (17.1) se obține $\ln T$ pînă la o constantă aditivă. Deci temperatura T se determină pînă la un factor constant. Acest fapt este de înțeles, căci alegerea unităților de măsură ale temperaturii absolute este arbitrară, afirmația de mai înainte fiind echivalentă cu prezența unui factor arbitrar în funcția $T=T(\tau)$.

§ 18. Procesul Joule-Thomson

Fie un proces în care un gaz (sau lichid), care se află la presiunea P_1, trece în mod staționar într-un alt vas, unde presiunea lui este P_2. Faptul că procesul este staționar înseamnă că, în timpul întregului proces, presiunile P_1 și P_2 rămîn constante. Un astfel de proces se poate reprezenta schematic ca trecerea gazului printr-un perete poros (a, în fig. 2), iar presiunile sînt menținute constante cu ajutorul celor două pistoane, care se află de o parte și de alta a peretelui poros și care se deplasează înspre și dinspre perete la dreapta. Dacă orificiile peretelui sînt suficient de mici, viteza macroscopică de curgere a gazului poate fi considerată ca nulă. Vom presupune de asemenea că gazul este termoizolat.

Procesul descris mai sus se numește *proces Joule-Thomson*. Subliniem că acest proces este ireversibil, ceea ce se datorește, printre altele, faptului că peretele poros produce o puternică frecare a gazului, ducînd la anularea vitezei sale de curgere.

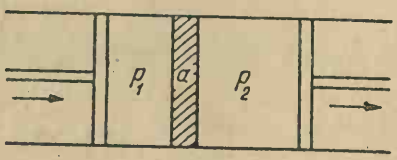


Fig. 2.

Fie o anumită cantitate de gaz care ocupă volumul V_1 la presiunea P_1 și care trece (fiind termoizolat) în volumul V_2 la presiunea P_2. Variația energiei E_2-E_1 a acestui gaz va fi egală cu lucrul mecanic efectuat pentru a-l scoate din volumul V_1 (acest lucru mecanic este egal cu P_1V_1), minus lucrul mecanic pe care îl efectuează gazul pentru a ocupa volumul V_2 (acest lucru este egal cu P_2V_2). Astfel, avem: $E_2-E_1=P_1V_1-P_2V_2$, adică $E_1+P_1V_1=E_2+P_2V_2$ sau

$$W_1=W_2. \qquad (18.1)$$

În acest fel, în procesul Joule-Thomson funcția termică a gazului se conservă.

Variația temperaturii la o variație mică a presiunii, ca rezultat al procesului Joule-Thomson, se determină prin derivata temperaturii în raport cu presiunea, considerînd funcția termică constantă. Să transformăm această derivată, trecînd la variabilele independente T, P. Avem

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{\partial(T, W)}{\partial(P, W)} = \frac{\dfrac{\partial(T, W)}{\partial(P, T)}}{\dfrac{\partial(P, W)}{\partial(P, T)}} = -\frac{\left(\dfrac{\partial W}{\partial P}\right)_T}{\left(\dfrac{\partial W}{\partial T}\right)_P}$$

de unde, cu ajutorul formulelor (14.7) și (16.7), obținem

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right]. \tag{18.2}$$

Variația entropiei este determinată de derivata $(\partial S/\partial P)_W$. Din relația $dW = T\,dS + V\,dP$, scrisă sub forma $dS = dW/T - V\,dP/T$, avem

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_W = -\frac{V}{T}. \tag{18.3}$$

Așa cum trebuie să fie, această mărime este întotdeauna negativă: trecerea gazului la o stare cu presiunea mai mică — pe baza procesului ireversibil Joule-Thomson — are loc cu creșterea entropiei.

Să spunem acum cîteva cuvinte despre procesul care constă în trecerea gazului dintr-un recipient în altul dilatîndu-se; evident, acest proces nu este staționar și presiunile din cele două recipiente variază pînă la egalizarea lor. În timpul unei astfel de destinderi a gazului în vid, energia lui, E, se conservă. Dacă în decursul destinderii volumul nu variază decît foarte puțin, variația temperaturii este dată de derivata $\left(\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_E$. Trecînd în această derivată la variabilele indepedente V și T, obținem formula

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = \frac{1}{C_v}\left[P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]. \tag{18.4}$$

Pentru variația entropiei avem

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{P}{T}. \tag{18.5}$$

Așa cum trebuie, entropia crește la destindere.

§ 19. Lucrul mecanic maxim

Să considerăm un sistem termoizolat compus din mai multe corpuri, care nu sînt în echilibru termic între ele. În decursul procesului de stabilire a echilibrului sistemul poate furniza lucru mecanic (unor obiecte exterioare oarecare). Trecerea spre echilibru se poate face însă în diferite moduri, stările finale de echilibru ale sistemului fiind, evident, diferite; în particular, energia și entropia sa nu vor fi aceleași.

Ca urmare, lucrul mecanic total care se poate obține de la un sistem ce nu este în echilibru va depinde de modul în care a fost atins echilibrul și ne putem pune problema în ce mod trebuie efectuată această evoluție pentru a obține un lucru maxim. Ceea ce ne interesează aici este lucrul mecanic care apare ca urmare a faptului că sistemul nu este în echilibru; aceasta vrea să spună că trebuie să excludem lucrul care ar fi putut fi efectuat ca urmare a unei dilatări generale a sistemului, deoarece un astfel de lucru s-ar fi putut obține de la un sistem care se găsește el însuși la echilibru. Astfel, vom presupune că, datorită acestui proces, volumul total al sistemului rămîne constant (deși s-ar putea modifica în timpul procesului).

Fie E_0 energia inițială a sistemului și $E(S)$ energia în stare de echilibru ca funcție de entropia sistemului. Ca urmare a faptului că sistemul este termoizolat, lucrul efectuat va fi egal chiar cu variația energiei

$$|R| = E_0 - E(S)$$

(am scris $|R|$ deorece $R<0$, lucrul mecanic fiind efectuat de sistem).

Diferențiind $|R|$ după entropia stării finale S, avem

$$\frac{\partial |R|}{\partial S} = -\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = -T$$

T find temperatura stării finale; derivata se calculează la volumul dat al stării finale (care coincide cu valoarea lui inițială). Vedem că această derivată este negativă, adică $|R|$ scade cu creșterea lui S. Dar entropia unui sistem termoizolat nu poate descrește. De aceea, valoarea maximă a lui $|R|$ se va obține dacă S nu variază în decursul procesului.

Astfel, am ajus la concluzia că sistemul efectuează lucru mecanic maxim dacă entropia sa rămîne constantă, adică evoluția spre starea de echilibru are loc pe cale reversibilă.

Să calculăm lucrul mecanic maxim efectuat în cazul unui schimb mic de energie între două corpuri care se află la temperaturile T_1 și T_2; fie $T_2 > T_1$. Subliniem înainte de toate că în cazul în care schimbul de energie s-ar efectua direct punînd cele două corpuri în contact, nu ar rezulta nici un lucru. Procesul ar fi ireversibil [entropia celor două corpuri ar crește cu mărimea $\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\delta E$, unde δE este energia schimbată].

De aceea, pentru a efectua un transport reversibil de energie și, prin urmare, pentru a obține lucru mecanic maxim, este indispensabil de a introduce încă un corp auxiliar (corpul de lucru sau mașina termică), care efectuează un anumit proces ciclic reversibil. Acest proces trebuie să se efectueze astfel încît corpurile între care are loc un schimb direct de energie să se afle la temperaturi egale. Astfel, corpul de lucru — care la temperatura T_2 este pus în contact cu corpul care se află la temperatura T_2 — primește energie pe cale izotermă. Apoi corpul de lucru este răcit adiabatic pînă la temperatura T_1; la această temperatură el cedează energie corpului la temperatura T_1 și apoi revine adiabatic la starea lui inițială. În timpul destinderilor legate de acest proces, mașina termică furnizează lucru mecanic mediului exterior. Procesul ciclic descris se numește *ciclu Carnot*.

Trecînd la calculul lucrului mecanic maxim obținut, observăm că putem să nu ținem cont de existența corpului de lucru, deoarece — ca urmare a procesului ciclic — acesta revine în starea inițială. În decursul procesului

analizat corpul mai cald pierde energia $-\delta E_2 = -T_2 \delta S_2$, iar corpul mai rece primește energia $\delta E_1 = T_1 \delta S_1$. Deoarece procesul este reversibil, suma entropiilor celor două corpuri rămîne constantă, adică $\delta S_1 = -\delta S_2$. Lucrul efectuat este egal cu descreșterea energiei totale a celor două corpuri, adică

$$|\delta R|_{max} = -\delta E_1 - \delta E_2 = -T_1 \delta S_1 - T_2 \delta S_2 = -(T_2 - T_1)\delta S_2$$

sau

$$|\delta R|_{max} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} |\delta E_2|. \qquad (19.1)$$

Raportul dintre lucrul efectuat și energia primită se numește *randament* și se notează cu η. Randamentul maxim obținut atunci cînd energia trece de la corpul mai cald la cel mai rece este, conform cu (19.1), egal cu

$$\eta_{max} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}. \qquad (19.2)$$

Este mai comod de folosit *coeficientul de utilizare* n, definit ca raportul dintre lucrul mecanic efectuat, în condițiile date, și lucrul mecanic maxim. Evident că $n = \eta / \eta_{max}$.

§ 20. Lucrul mecanic maxim efectuat de un corp care se află într-un mediu exterior

Să discutăm acum problema lucrului mecanic maxim dintr-un alt punct de vedere. Presupunem că sistemul se află în contact cu mediul exterior, temperatura T_0 și presiunea P_0 ale mediului fiind diferite de temperatura T și presiunea P ale corpului. Corpul poate furniza lucru mecanic unui anumit obiect, care este presupus termoizolat atît față de mediul exterior cît și față de corpul dat. Mediul exterior, împreună cu corpul și cu obiectul care primește lucru, formează un sistem izolat. Volumul și energia mediului sînt atît de mari încît variațiile acestor mărimi ca urmare a proceselor care au loc nu conduc la modificări sensibile ale temperaturii și presiunii mediului, astfel încît aceste mărimi pot fi considerate constante.

Dacă mediul exterior nu ar exista, lucrul mecanic furnizat de către corp unui obiect termoizolat, cînd se dă variația stării corpului (adică atunci cînd se dă starea inițială și finală ale corpului), ar fi o mărime bine determinată și egală cu variația energiei corpului. Prezența mediului care ia parte la proces face ca rezultatul să nu mai fie univoc și problema care se pune este de a afla lucrul mecanic maxim pe care îl poate efectua corpul pentru o variație dată a stării sale.

Dacă corpul, trecînd dintr-o stare în alta, furnizează un anumit lucru mecanic unui obiect exterior, la trecerea inversă — din starea finală în starea inițială — sursa exterioară de lucru mecanic trebuie să furnizeze lucru mecanic corpului. Trecerii directe, cînd corpul efectuează un lucru mecanic maxim $|R|_{max}$, îi corespunde o trecere inversă, care cere din partea sursei exterioare o cheltuială de energie minimă R_{min}. Evident că cele două lucruri mecanice $|R|_{max}$ și R_{min} coincid unul cu altul, astfel încît problema calculului lor este complet echivalentă și în cele ce urmează vom vorbi despre lucrul

mecanic furnizat corpului de către sursa de lucru mecanic externă, termoizolată.

În decursul procesului corpul poate schimba căldură și lucru mecanic cu mediul exterior. Lucrul mecanic furnizat de către mediu corpului trebuie, desigur, scăzut din lucrul mecanic total obținut de corp, căci ceea ce ne interesează este numai lucrul mecanic furnizat de către sursa exterioară de lucru. În acest fel, variația totală a energiei corpului ΔE la o anumită variație (care nu este obligatoriu mică) a stării acestuia are trei componente: lucrul mecanic furnizat corpului de către sursa externă R, lucrul mecanic efectuat de către mediul exterior și căldura primită de la mediu. Așa cum s-a menționat, ca urmare a dimensiunilor mari ale mediului, temperatura și presiunea sa pot fi considerate constante; de aceea, lucrul mecanic efectuat de către mediul exterior asupra corpului este $P_0\Delta V_0$, iar căldura cedată va fi $-T_0\Delta S_0$ (literele care au indicele zero se referă la mediul exterior, iar cele fără indice se referă la corp). În acest fel, avem

$$\Delta E = R + P_0\Delta V_0 - T_0\Delta S_0.$$

Deoarece volumul total al mediului împreună cu corpul este constant, avem $\Delta V_0 = -\Delta V$. Mai departe, pe baza legii creșterii entropiei avem: $\Delta S + \Delta S_0 \geqslant 0$ (entropia sursei termoizolate de lucru mecanic nu se modifică), așa încît $\Delta S_0 \geqslant -\Delta S$. Din relația $R = \Delta E - P_0\Delta V_0 + T_0\Delta S_0$ găsim

$$R \geqslant \Delta E - T_0\Delta S + P_0\Delta V. \tag{20.1}$$

Semnul egalității corespunde procesului reversibil. Ajungem deci la concluzia că la trecerea dintr-o stare în alta se cheltuiește un lucru mecanic minim dacă procesul este reversibil (în cazul procesului invers, lucrul maxim se obține de asemenea dacă procesul este reversibil). Mărimea lucrului mecanic minim se determină din formula

$$R_{min} = \Delta(E - T_0S + P_0V) \tag{20.2}$$

(deoarece T_0 și P_0 sînt constante, ele pot fi puse sub semnul Δ), cu alte cuvinte lucrul mecanic minim este egal cu creșterea mărimii $E - T_0S + P_0V$. Pentru lucrul mecanic maxim, formula de mai sus trebuie scrisă, evident, cu semn opus

$$|R|_{max} = -\Delta(E - T_0S + P_0V) \tag{20.3}$$

deoarece stările inițială și finală își schimbă locurile.

Dacă în decursul procesului corpul se găsește în fiecare moment în stare de echilibru (dar nu în echilibru cu mediul exterior), atunci pentru un proces infinitezimal formula (20.2) poate fi scrisă altfel; înlocuind $dE = T\,dS - P\,dV$ în $dR_{min} = dE - T_0\,dV + P_0dV$, rezultă

$$dR_{min} = (T - T_0)\,dS - (P - P_0)\,dV. \tag{20.4}$$

Să evidențiem două cazuri particulare importante. Dacă volumul și temperatura corpului nu variază, iar ultima este egală cu temperatura mediului, atunci din (20.2) avem: $R_{min} = \Delta(E - TS)$, sau

$$R_{min} = \Delta F, \tag{20.5}$$

adică lucrul mecanic minim este egal cu creşterea energiei libere a corpului. Dacă sînt constante temperatura şi presiunea corpului, iar $T=T_0$, $P=P_0$, atunci avem

$$R_{min}=\Delta\Phi, \tag{20.6}$$

adică lucrul mecanic efectuat de sursa externă este egal cu creşterea potenţialului termodinamic al corpului.

Subliniem că în aceste două cazuri particulare este vorba despre un corp care nu se află în stare de echilibru şi, de aceea, starea sa nu este determinată numai de două variabile T şi V (sau T şi P); în caz contrar, constanţa acestor două mărimi ar însemna că nici un proces nu poate avea loc. Un astfel de exemplu ar putea fi existenţa unor reacţii chimice într-un amestec ale cărui componente reacţionează reciproc, procesul de dizolvare şi altele.

Să presupunem acum că corpul, care se află într-un mediu exterior, este lăsat liber şi nu se efectuează nici un lucru mecanic asupra lui. Procese ireversibile spontane vor lua naştere şi îl vor duce în stare de echilibru. În acest caz vom pune în (20.1) $R=0$ şi vom obţine

$$\Delta(E-T_0S+P_0V)\leqslant 0. \tag{20.7}$$

Aceasta înseamnă că în urma proceselor care au loc în corp, mărimea $E-T_0S+P_0V$ nu poate decît să scadă şi la echilibru va fi deci minimă.

În particular, în procesele spontane care au loc la temperatura $T=T_0$ şi presiunea $P=P_0$ constante, scade potenţialul termodinamic, iar în procesele spontane care au loc la temperatura $T=T_0$ şi volum constant, scade energia liberă F. Rezultatele asemănătoare au fost deja obţinute pe baza altor considerente în § 15.

Observăm că demonstraţia făcută aici nu presupune că temperatura şi volumul (sau presiunea) rămîn constante în decursul întregului proces: se poate afirma deci că potenţialul termodinamic (sau energia liberă) al corpului scade în orice proces la începutul şi sfîrşitul căruia temperatura şi presiunea (sau volumul) sînt aceleaşi (şi egale cu temperatura şi presiunea mediului), chiar dacă în decursul procesului ele au variat.

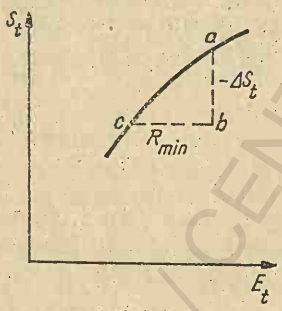


Fig. 3.

Lucrului mecanic minim i se mai poate da şi o altă interpretare termodinamică. Fie S_t entropia totală a corpului împreună cu mediul exterior; dacă corpul se găseşte în echilibru cu mediul, atunci S_t este funcţie de energia lor totală E_t

$$S_t=S_t(E_t).$$

Să presupunem că corpul nu se află în echilibru cu mediul; atunci entropia lor totală se deosebeşte de valoarea $S_t(E_t)$ (la aceeaşi valoare a energiei totale E_t) cu o anumită mărime $\Delta S_t<0$. În figura 3 curba continuă reprezintă funcţia $S_t(E_t)$, iar segmentul vertical ab mărimea $-\Delta S_t$. Segmentul orizontal bc reprezintă variaţia energiei totale la trecerea reversibilă a corpului din starea de echilibru cu mediul în starea corespunzătoare punctului b. Cu alte cuvinte, acest segment reprezintă lucrul mecanic minim pe care trebuie să-l cheltuiască o sursă externă pentru a face corpul să treacă din starea de

echilibru în starea considerată; starea de echilibru despre care este vorba (punctul c pe fig. 3) evident că nu coincide cu starea de echilibru care corespunde valorii date E_t (punctul a).

Deoarece adesea corpul reprezintă o mică parte a întregului sistem, procesele care au loc în el produc numai o variație extrem de mică a energiei și entropiei totale. Din graficul de pe fig. 3, rezultă că

$$\Delta S_t = -\frac{\mathrm{d}S_t(E_t)}{\mathrm{d}E_t} R_{min}.$$

Dar derivata $\mathrm{d}E_t/\mathrm{d}S_t$ este temperatura de echilibru a sistemului, adică temperatura mediului T_0. Astfel,

$$\Delta S_t = -\frac{R_{min}}{T_0} = -\frac{1}{T_0}(\Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V). \qquad (20.8)$$

Această formulă arată cît diferă entropia unui sistem izolat (corp+mediu) de valoarea sa maximă posibilă în cazul în care corpul nu se află în echilibru cu mediul; mărimile ΔE, ΔS și ΔV sînt diferențele între valorile energiei, entropiei și volumului corpului în starea considerată și cea de echilibru complet.

§ 21. Inegalități termodinamice

Cînd am studiat condițiile de echilibru pornind de la maximul entropiei nu am folosit decît derivatele de ordinul întîi ale acestei mărimi. Din condiția de anulare a derivatelor în raport cu energia și volumul am obținut (§§ 9, 12) egalitatea temperaturilor și ale presiunilor pentru toate părțile corpului. Totuși, egalitatea cu zero a primelor derivate nu ne dă decît condiția necesară de extremum și nu ne spune dacă entropia are cu adevărat un maxim. Pentru a găsi condițiile suficiente de maxim trebuie, așa cum știm, să studiem diferențiala a doua a entropiei.

Acest studiu, totuși, este mai comod să fie făcut pornind nu de la condiția de maxim a entropiei pentru un sistem izolat, ci de la o altă condiție, care este echivalentă cu aceasta[1]. Să separăm din corpul respectiv o parte mică (dar macroscopică). În raport cu această parte, restul corpului poate fi privit ca un mediu exterior. Atunci, așa cum am văzut în paragraful precedent, putem afirma că, la echilibru mărimea

$$E - T_0 S + P_0 V$$

are un minim, E, S, V fiind energia, entropia și volumul părții respective a corpului, iar T_0 și P_0 temperatura și presiunea mediului, adică a restului corpului. T_0 și P_0 sînt, evident, în același timp temperatura și presiunea părții examinate, în stare de echilibru.

În acest fel, pentru orice abatere mică de la echilibru, variația mărimii $E - T_0 S + P_0 V$ trebuie să fie pozitivă, adică

$$\delta E - T_0 \delta S + P_0 \delta V > 0. \qquad (21.1)$$

[1] În ceea ce privește dependența entropiei de impulsurile mișcării macroscopice, am studiat (§ 10) condițiile impuse atît derivatelor prime cît și celor secunde și am arătat că la echilibru nu trebuie să existe nici o mișcare macroscopică internă și că temperatura trebuie să fie pozitivă.

Cu alte cuvinte, se poate spune că lucrul mecanic minim care trebuie cheltuit pentru a scoate respectiva parte a corpului din echilibru și a o duce în orice stare vecină trebuie să fie pozitiv.

În cele ce urmează, se va presupune că toți coeficienții care corespund abaterii mărimilor termodinamice de la valoarea lor de echilibru sînt calculați la echilibru și indicele zero se va omite.

Dezvoltînd δE în serie (E fiind privită ca funcție de S și de V), obținem cu o precizie pînă la termeni de ordinul doi

$$\delta E = \frac{\partial E}{\partial S}\delta S + \frac{\partial E}{\partial V}\delta V + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\delta S^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V}\delta S\delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\delta V^2\right).$$

Dar $\partial E/\partial S = T$, $\partial E/\partial V = -P$, astfel că înlocuind termenii de ordinul întîi $T\delta S - P\delta V$ în δE din (21.1), aceștia se reduc. În acest fel obținem condiția

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\delta S^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V}\delta S\delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\delta V^2 > 0. \tag{21.2}$$

După cum se știe, pentru ca această inegalitate să aibe loc la valori oarecare date lui δS și δV, este necesar să fie îndeplinite următoarele două condiții[1]:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} > 0 \tag{21.3}$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V}\right)^2 > 0. \tag{21.4}$$

Deoarece

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_v},$$

condiția (21.3) capătă forma $T/C_v > 0$ sau

$$C_v > 0, \tag{21.5}$$

adică capacitatea calorică la volum constant este pozitivă.

Condiția (21.4) se poate scrie sub forma unui jacobian

$$\frac{\partial\left[\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V, \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S\right]}{\partial(S, V)} = -\frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} > 0.$$

Trecînd la variabilele T și V, avem

$$\frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} = \frac{\frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)}}{\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)}} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{T}{C_v}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0.$$

Deoarece $C_v > 0$, această inegalitate ne dă

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0, \tag{21.6}$$

adică creșterea volumului la temperatură constantă este întotdeauna însoțită de o micșorare a presiunii.

[1] Cazul special cînd în (21.4) se află semnul de egalitate va fi studiat mai departe, în § 152.

Condițiile (21.5) și (21.6) se numesc *inegalități termodinamice.* Stările în care aceste inegalități nu sînt satisfăcute sînt nestabile și nu pot exista în natură.

În § 16 s-a arătat deja că, pe baza inegalității (21.6) și a formulei (16.10), întotdeauna $C_p \geq C_v$.

Avînd în vedere inegalitatea (21.5) putem trage de asemenea concluzia că întotdeauna

$$C_p > 0. \tag{21.7}$$

Pozitivitatea mărimilor C_v și C_p ne arată că energia este o funcție monoton crescătoare de temperatură la volum constant, iar funcția termică are aceeași proprietate la presiune constantă. De asemenea, entropia este monoton crescătoare cu temperatura atît la volum constant, cît și la presiune constantă.

Condițiile (21.5—6), demonstrate pentru orice parte mică a corpului, sînt evident adevărate și pentru corpul întreg, deoarece la echilibru temperatura și presiunea sînt aceleași peste tot. Pentru aceasta se presupune că corpul este omogen (numai astfel de corpuri vor fi studiate deocamdată). Subliniem că condițiile (21.5—6) sînt legate de omogenitatea corpului. Se poate, de exemplu, examina un corp ale cărui particule sînt menținute împreună prin forțe de gravitație; un astfel de corp, evident, nu este omogen, densitatea sa crescînd spre centru. Pentru un astfel de corp ca întreg, capacitatea calorică poate fi negativă, adică corpul se poate încălzi cînd energia lui scade. Observăm că această concluzie nu este în contradicție cu pozitivitatea capacității calorice pentru orice parte mică a corpului, căci energia întregului corp nu este egală cu suma energiilor părților, deoarece există și energia suplimentară de interacție gravitațională între diferitele părți ale corpului.

Inegalitățile pe care le-am dedus mai sus sînt condițiile de echilibru. Dar îndeplinirea lor nu înseamnă încă deplina stabilitate a echilibrului.

Pot exista astfel de stări încît abaterile infinit mici să micșoreze entropia și corpul să revină la starea inițială, însă pentru o anumită abatere finită entropia ar putea să crească. După o astfel de abatere corpul nu va mai reveni la starea inițială, ci, din contră, el va tinde să treacă într-o altă stare de echilibru corespunzînd maximului entropiei, maxim superior celui inițial. Ca urmare a acestei posibilități, printre stările de echilibru trebuie să distingem stările metastabile și cele stabile. Dacă corpul se află într-o stare metastabilă, atunci printr-o abatere suficientă de la această stare corpul nu mai poate reveni în starea inițială. Cu toate că stările metastabile sînt, în anumite limite, stabile, mai devreme sau mai tîrziu corpul va trece obligatoriu într-o altă stare, care este stabilă. Ultima corespunde celui mai mare dintre maximele entropiei; dacă corpul se va îndepărta de la o astfel de stare, el cu siguranță se va întoarce în ea mai devreme sau mai tîrziu.

§ 22. Principiul lui Le Chatelier

Să examinăm un sistem izolat format din mediul exterior și un corp „scufundat" în acest mediu. Fie S entropia totală a sistemului, iar y o anumită mărime care se referă la corp astfel încît condiția de maxim a lui S să fie

$\partial S/\partial y=0$, ceea ce ar însemna că corpul este în stare de echilibru, dar nu obligatoriu în echilibru cu mediul exterior. Fie acum o altă mărime x referitoare la corp, astfel încît, alături de condiția $\partial S/\partial y=0$ să avem și $\partial S/\partial x=0$, care să exprime nu numai faptul că corpul este în echilibru intern, dar și că el este în echilibru cu mediul.

Să introducem notațiile

$$X=-\frac{\partial S}{\partial x}, \quad Y=-\frac{\partial S}{\partial y}. \tag{22.1}$$

La echilibru termodinamic complet entropia S trebuie să fie maximă. Pentru aceasta, în afară de condițiile

$$X=0, \quad Y=0 \tag{22.2}$$

trebuie să fie îndeplinite și inegalitățile

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y>0, \quad \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x>0 \tag{22.3}$$

cu

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x-\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x^2>0. \tag{22.4}$$

Să presupunem acum că, datorită unei mici perturbații externe, echilibrul dintre corp și mediu a fost stricat: mărimea x variază puțin, iar condiția $X=0$ nu mai este îndeplinită. Vom presupune că mărimea y nu este afectată direct de această acțiune externă. Fie Δx variația lui x; atunci variația lui X datorită acțiunii externe va fi

$$(\Delta X)_y=\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y\Delta x.$$

Variația lui x la y constant va duce, evident, la modificarea condiției $Y=0$, adică echilibrul intern al corpului va fi perturbat. După restabilirea echilibrului, mărimea $X\equiv\Delta X$ va avea valoarea

$$(\Delta X)_{Y=0}=\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0}\Delta x$$

unde derivata se calculează la Y constant și egal cu zero.

Să comparăm cele două valori ale lui ΔX. Folosind proprietățile jacobienilor, avem

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0}=\frac{\partial(X,Y)}{\partial(x,Y)}=\frac{\dfrac{\partial(X,Y)}{\partial(x,y)}}{\dfrac{\partial(x,Y)}{\partial(x,y)}}=\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y-\frac{\left(\dfrac{\partial X}{\partial y}\right)_x^2}{\left(\dfrac{\partial Y}{\partial y}\right)_x}.$$

Conform cu (22.3), numitorul celui de al doilea termen este pozitiv; luînd în considerație și inegalitatea (22.4) găsim că

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y>\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0}>0 \tag{22.5}$$

sau

$$|(\Delta X)_y|>|(\Delta X)_{Y=0}|. \tag{22.6}$$

BCU IAȘI CLUJ-NAPOCA UNIVERSITY LIBRARY

Inegalitățile (22.5) sau (22.6) constituie *principiul lui Le Chatelier.*

Să considerăm variația Δx a mărimii x ca o măsură a acțiunii exterioare exercitată asupra corpului și ΔX ca o măsură a variației proprietăților corpului sub influența acestei acțiuni. Inegalitatea (22.6) arată că, în cursul restabilirii echilibrului intern, distrus de acțiunea exterioară, valoarea lui ΔX descrește. Astfel, principiul lui Le Chatelier poate fi formulat în felul următor:

Acțiunea exterioară care scoate corpul din echilibru induce în acesta procese care tind să diminueze această acțiune.

Să explicăm aceasta prin exemple.

În acest scop este indicat să modificăm puțin definiția mărimilor X și Y utilizînd aici formula (20.8), conform căreia variația entropiei sistemului corp+mediu este egală cu $-R_{min}/T_0$, unde T_0 este temperatura mediului, iar R_{min} este lucrul mecanic minim necesar pentru a duce corpul din starea de echilibru cu mediul în starea dată. Putem scrie astfel

$$X=\frac{1}{T_0}\frac{\partial R_{min}}{\partial x},\quad Y=\frac{1}{T_0}\frac{\partial R_{min}}{\partial y}. \tag{22.7}$$

Pentru o variație infinitezimală a stării corpului [v. (20.4)] avem

$$dR_{min}=(T-T_0)\,dS-(P-P_0)\,dV$$

în care toate mărimile fără indice se referă la corp, iar cele cu indicele zero se referă la mediu.

Să presupunem că x este chiar entropia S a corpului. Atunci $X=(T-T_0)/T_0$. Condiția de echilibru $X=0$ ne dă $T=T_0$, adică egalitatea temperaturilor corpului și mediului. Inegalitățile (22.5) și (22.6) capătă astfel forma

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_y>\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{Y=0}>0 \tag{22.8}$$

$$|(\Delta T)_y|>|(\Delta T)_{Y=0}|. \tag{22.9}$$

Sensul acestor inegalități constă în următoarele:

Variația mărimii x, aceasta fiind entropia corpului, înseamnă că corpul primește (sau cedează) o anumită cantitate de căldură. Aceasta are ca rezultat scoaterea corpului din stare de echilibru, în particular, temperatura lui va varia [cu mărimea $(\Delta T)_y$]. Restabilirea echilibrului în corp conduce la faptul că valoarea absolută a variației temperaturii sale scade [această variație devenind egală cu $(\Delta T)_{Y=0}$], adică rezultatul acțiunii care scoate corpul din echilibru se micșorează. Se poate spune că încălzirea (sau răcirea) corpului induce în corp procese care tind să diminueze (sau să crească) temperatura acestuia.

Să presupunem acum că x este volumul V al corpului. Vom avea atunci $X=-\frac{P-P_0}{T_0}$. La echilibru $X=0$, adică $P=P_0$. Inegalitățile (22.5), și (22.6) ne dau

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_y<\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{Y=0}<0 \tag{22.10}$$

$$|(\Delta P)_y|>|(\Delta P)_{Y=0}|. \tag{22.11}$$

Dacă corpul este scos din echilibru prin variația volumului său (la temperatură constantă), atunci, în particular, variază presiunea lui; restabilirea

echilibrului în corp duce la micșorarea valorii absolute a variației de presiune. Avînd în vedere faptul că micșorarea volumului corpului duce la creșterea presiunii acestuia (și invers), se poate afirma că micșorarea (creșterea) volumului corpului induce în el procese care tind să-i micșoreze (să-i crească) presiunea.

În cele ce urmează vom întîlni o serie întreagă de exemple de aplicație a acestor rezultate (soluții, reacții chimice etc.).

Observăm, de asemenea, că luînd în inegalitățile (22.8), mărimea y ca fiind volumul corpului, putem scrie

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_y = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_v}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{Y=0} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_p},$$

deoarece condiția $Y=0$ înseamnă în acest caz $P=P_0$, adică presiunea să fie constantă. În acest fel obținem din nou inegalitățile cunoscute deja: $C_p > C_v > 0$.

Analog, dacă în (22.10) luăm pentru y entropia corpului, condiția $Y=0$ ne va duce la faptul că temperatura este constantă, $T=T_0$ și găsim

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$$

de asemenea un rezultat deja cunoscut.

§ 23. Teorema lui Nernst

Deoarece capacitatea calorică C_v este pozitivă, rezultă că energia este o funcție monoton crescătoare de temperatură. Invers, cînd temperatura scade energia descrește monoton și, prin urmare, la temperatura cea mai joasă posibil, adică la zero absolut, corpul trebuie să se afle în starea cu energia cea mai mică posibil. Dacă privim energia corpului ca suma energiilor părților sale în care îl putem diviza mintal, se poate atunci afirma că fiecare dintre aceste părți se va găsi de asemenea într-o stare de energie minimă; este evident că valoarea minimă a sumei trebuie să corespundă valorilor minime ale tuturor componentelor sale.

Astfel, la zero absolut fiecare parte a corpului trebuie să se găsească într-o stare cuantică determinată și anume în starea sa fundamentală. Cu alte cuvinte, ponderile statistice ale acestor stări trebuie să fie egale cu unitatea și, de aceea, va fi egal cu unitatea și produsul lor, adică ponderea statistică a stării macroscopice a corpului ca un întreg.

Entropia corpului — ca logaritmul ponderii statistice — este egală, prin urmare, cu zero.

Ajungem astfel la următoarea concluzie foarte importantă: entropia oricărui corp tinde către zero la temperatura de zero absolut (așa numita *teoremă a lui Nernst* (*W. Nernst*, 1906)[1].

[1] Pentru a evita orice confuzie, este vorba despre faptul că temperatura tinde către zero, celelalte condiții rămînînd neschimbate, de exemplu volumul constant sau presiunea constantă. Dacă de exemplu, din contră, cînd temperatura gazului tinde către zero, și densitatea acestuia devine oricît de mică vrem, entropia poate să nu mai fie zero.

Subliniem că această teoremă este o consecință a fizicii statistice cuantice, în care un rol important îl joacă noțiunea de stări cuantice discrete. Ea nu poate fi demonstrată în fizica statistică clasică, în care entropia este determinată numai pînă la o constantă aditivă arbitrară (v. § 7).

Teorema lui Nernst ne permite să tragem o serie de concluzii privind comportarea altor mărimi termodinamice atunci cînd temperatura tinde către zero. Astfel, este ușor de văzut că pentru $T=0$ tind către zero și capacitățile calorice C_p și C_v:

$$C_p=C_v=0 \text{ la } T=0. \tag{23.1}$$

Aceasta rezultă direct din definiția capacităților calorice care pot fi scrise sub forma

$$C=T\frac{\partial S}{\partial T}=\frac{\partial S}{\partial \ln T}.$$

Cînd $T\to 0$ avem: $\ln T\to -\infty$ și deoarece S tinde către o limită constantă (către zero), este clar că derivata de mai sus tinde către zero.

De asemenea, coeficientul de dilatare termică tinde către zero

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=0 \text{ la } T=0. \tag{23.2}$$

Într-adevăr, această derivată este egală cu $-(\partial S/\partial P)_T$ [v. (16.4)], care tinde către zero la $T=0$, deoarece $S=0$ la $T=0$ și presiune arbitrară.

Analog ne convingem și de faptul că

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=0 \text{ la } T=0. \tag{23.3}$$

De obicei entropia tinde către zero pentru $T=0$ ca o lege de putere de forma $S=aT^n$, unde a este o funcție de presiune sau de volum. Evident că în acest caz capacitățile calorice și mărimile $(\partial V/\partial T)_P$, $(\partial P/\partial T)_V$ vor tinde către zero după aceeași lege (cu același n).

În sfîrșit, se poate vedea că diferența C_p-C_v tinde către zero mai repede decît înseși capacitățile calorice, adică

$$\frac{C_p-C_v}{C_p}=0 \text{ la } T=0 \tag{23.4}$$

Într-adevăr, să presupunem că pentru $T\to 0$ entropia tinde către zero după legea $S\sim T^n$. Din formula (16.9) se vede că atunci $C_p-C_v\sim T^{2n+1}$, astfel că $(C_p-C_v)/C_p\sim T^{n+1}$ [trebuie avut în vedere că mărimea $(\partial V/\partial P)_T$, care este compresibilitatea izotermă, în general nu se anulează la $T=0$].

Dacă se cunoaște capacitatea calorică ca funcție de temperatură, entropia se obține ușor prin integrare, constanta de integrare fiind determinată cu ajutorul teoremei lui Nernst. Astfel, dependența entropiei de temperatură la o presiune dată se determină din formula

$$S=\int_0^T \frac{C_p}{T}\,dT. \tag{23.5}$$

Pentru funcția termică găsim formula

$$W = W_0 + \int_0^T C_p \, dT \tag{23.6}$$

unde W_0 este valoarea funcției termice la $T=0$. Pentru potențialul termodinamic $\Phi = W - TS$ avem

$$\Phi = W_0 + \int_0^T C_p dT - T \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \tag{23.7}$$

§ 24. Dependența mărimilor termodinamice de numărul de particule

Alături de energie și entropie proprietăți de aditivitate au și astfel de mărimi termodinamice cum ar fi F, Φ, W (aceasta rezultă direct din definiția lor, avînd în vedere că presiunea și temperatura sînt constante în întregul corp la echilibru). Această proprietate ne permite să tragem anumite concluzii privind dependența tuturor acestor mărimi de numărul de particule pe care le conține corpul. Vom examina aici corpuri care sînt formate din particule (molecule) identice; toate aceste rezultate pot fi direct generalizate la corpuri formate din particule diferite, cum ar fi, de exemplu, amestecurile (v. § 85).

Aditivitatea mărimilor înseamnă că la variația cantității de substanță (și cu aceasta a numărului de particule) de un anumit număr de ori, mărimea în cauză variază și ea de același număr de ori. Cu alte cuvinte, se poate spune că o mărime termodinamică aditivă este o funcție omogenă de gradul unu în raport cu variabilele aditive.

Să exprimăm energia corpului ca funcție de entropie și volum și, de asemenea, ca funcție de numărul de particule. Deoarece S și V sînt mărimi aditive, această funcție trebuie să aibă forma

$$E = Nf\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right), \tag{24.1}$$

care este cea mai generală formă a unei funcții omogene de gradul unu în raport cu N, S și V. Energia liberă este funcție de N, T și V. Deoarece temperatura este constantă în tot corpul, iar volumul este o mărime aditivă, atunci din aceleași considerații ca mai sus putem scrie

$$F = Nf\left(\frac{V}{N}, T\right). \tag{24.2}$$

Exact în același mod, pentru funcția termică W, privită ca funcție de N, S și presiunea P, putem scrie

$$W = Nf\left(\frac{S}{N}, P\right). \tag{24.3}$$

În sfîrșit, pentru potențialul termodinamic ca funcție de N, P și T, avem

$$\Phi = Nf(P, T). \tag{24.4}$$

În cele de mai sus am privit numărul de particule ca un parametru, care are pentru fiecare corp o valoare constantă, dată. Vom privi acum formal pe N ca o nouă variabilă independentă. În acest caz, în expresia diferențialelor potențialelor termodinamice trebuie să adăugăm un nou termen, care este proporțional cu dN. De exemplu, pentru diferențiala totală a energiei vom scrie

$$dE = T\,dS - P\,dV + \mu\,dN \tag{24.5}$$

unde prin μ am notat derivata parțială

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V}. \tag{24.6}$$

Mărimea μ se numește *potențial chimic* al corpului. În mod analog vom avea

$$dW = T\,dS + V\,dP + \mu\,dN \tag{24.7}$$

$$dF = -S\,dT - P\,dV + \mu\,dN \tag{24.8}$$

$$d\Phi = -S\,dT + V\,dP + \mu\,dN \tag{24.9}$$

cu același μ. Din aceste formule rezultă că

$$\mu = \left(\frac{\partial W}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{P,T}, \tag{24.10}$$

adică potențialul chimic se poate obține ca derivata parțială în raport cu N a oricăreia dintre mărimile E, W, F, Φ, numai că de fiecare dată el se exprimă prin alte variabile.

Diferențiind Φ scris sub forma (24.4), găsim că $\mu = \partial\Phi/\partial N = f(P, T)$ adică

$$\Phi = N\mu. \tag{24.11}$$

În acest fel, potențialul chimic al corpului (care constă din același tip de particule) nu este altceva decît potențialul termodinamic raportat la o moleculă. Cum potențialul chimic este o funcție de P și T, el nu depinde de N. Prin urmare, pentru diferențiala potențialului chimic se poate scrie direct expresia următoare

$$d\mu = -s\,dT + v\,dP \tag{24.12}$$

unde s și v sînt entropia și volumul raportate la o moleculă.

Dacă vom considera (așa cum am mai făcut pînă în prezent) o anumită cantitate de materie, numărul de particule care se găsește în aceasta este o mărime constantă dată și volumul său o mărime variabilă. Să separăm acum în corp un anumit volum determinat și să examinăm cantitatea de substanță care se află în acesta; în acest caz mărimea variabilă va fi numărul de particule N, iar volumul V va fi constant. În acest caz, egalitatea (24.8) se reduce la

$$dF = -S\,dT + \mu\,dN.$$

Aici variabilele independente sînt T și N; să introducem acum un potențial termodinamic care să aibă drept variabilă independentă μ, și nu N. Pentru aceasta înlocuim $\mu\,dN = d(\mu N) - N\,d\mu$ în egalitatea de mai sus și obținem

$$d(F - \mu N) = -S\,dT - N\,d\mu.$$

Dar $\mu N=\Phi$, iar $F-\Phi=-PV$. În acest fel, noul potențial termodinamic (pe care îl vom nota cu litera Ω) este simplu

$$\Omega=-PV, \tag{24.13}$$

iar

$$d\Omega=-S\,dT-N\,d\mu. \tag{24.14}$$

Numărul de particule se obține prin derivarea lui Ω în raport cu potențialul chimic, păstrînd constante temperatura și volumul

$$N=-\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,\,V}=V\left(\frac{\partial P}{\partial\mu}\right)_{T,\,V}. \tag{24.15}$$

La fel cum s-au demonstrat egalitățile pentru micile variații ale mărimilor E, W, F și Φ (la perechi de variabile corespunzătoare constante), se poate arăta ușor că $(\delta\Omega)_{T,\mu,V}$ — la T, μ și V constante — are aceeași proprietate. Cu alte cuvinte

$$(\delta E)_{S,\,V,\,N}=(\delta F)_{T,\,V,\,N}=(\delta\Phi)_{T,\,P,\,N}=(\delta W)_{S,\,P,\,N}=(\delta\Omega)_{T,\,V,\,\mu}. \tag{24.16}$$

Aceste egalități precizează și generalizează teorema (15.12) referitoare la micile variații.

În sfîrșit, la fel cum s-a făcut în §§ 15 și 20 pentru energia liberă și potențialul termodinamic, se poate demonstra că lucrul mecanic schimbat într-un proces reversibil, care se desfășoară la T, V și μ constante, este egal cu variația potențialului Ω. În starea de echilibru termodinamic potențialul Ω are o valoare minimă în raport cu orice variație a stării la T, V și μ constante.

Problemă

Să se obțină expresia capacității calorice C_v în funcție de variabilele T, μ și V.

Soluție. Transformăm derivata $C_v=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}$ în funcție de variabilele T, V, μ scriind pentru aceasta (vom considera tot timpul V constant)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_N=\frac{\partial(S,N)}{\partial(T,N)}=\frac{\dfrac{\partial(S,N)}{\partial(T,\mu)}}{\dfrac{\partial(T,N)}{\partial(T,\mu)}}=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\mu-\frac{\left(\dfrac{\partial S}{\partial\mu}\right)_T\left(\dfrac{\partial N}{\partial T}\right)_\mu}{\left(\dfrac{\partial N}{\partial\mu}\right)_T}.$$

Dar $\left(\frac{\partial S}{\partial\mu}\right)_T=-\frac{\partial^2\Omega}{\partial T\,\partial\mu}=\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_\mu$; de aceea

$$C_v=T\left\{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\mu-\frac{\left(\dfrac{\partial N}{\partial T}\right)^2_\mu}{\left(\dfrac{\partial N}{\partial\mu}\right)_T}\right\}.$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

§ 25. Echilibrul unui corp într-un cîmp exterior

Să examinăm un corp care se află într-un cîmp extern constant (independent de timp). În acest caz, diferitele părți ale corpului se află în condiții diferite și, de aceea, corpul va fi neomogen. Una din condițiile de echilibru ale unui astfel de corp va fi din nou temperatura constantă și aceeași în întregul corp; presiunea, însă va fi de această dată diferită în diferitele puncte ale corpului.

Pentru a găsi a doua condiție de echilibru să separăm în corp două volume bine determinate, care sînt în contact și să cerem ca entropia lor $S=S_1+S_2$ să fie maximă în condițiile în care starea celorlalte părți ale corpului nu variază. Una din condițiile necesare de maxim constă în egalitatea cu zero a derivatei $\partial S/\partial N_1$. Deoarece numărul total de particule N_1+N_2 din cele două volume considerate rămîne constant, avem

$$\frac{\partial S}{\partial N_1}=\frac{\partial S_1}{\partial N_1}+\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\frac{\partial N_2}{\partial N_1}=\frac{\partial S_1}{\partial N_1}-\frac{\partial S_2}{\partial N_2}=0.$$

Dar din egalitatea $\mathrm{d}E=T\,\mathrm{d}S+\mu\,\mathrm{d}N$, scrisă sub forma

$$\mathrm{d}S=\frac{\mathrm{d}E}{T}-\frac{\mu}{T}\mathrm{d}N,$$

vedem că derivata $\frac{\partial S}{\partial N}$ (la E și T constante) este egală cu $-\mu/T$. În acest fel avem $\mu_1/T_1=\mu_2/T_2$. Dar la echilibru $T_1=T_2$ astfel că și $\mu_1=\mu_2$. Am ajuns astfel la concluzia că echilibrul într-un cîmp exterior se realizează, în afară de cazul cînd temperatura este constantă, dacă e îndeplinită condiția

$$\mu=\text{const.}, \qquad (25.1)$$

adică potențialul chimic al tuturor părților corpului trebuie să fie același. În acest caz, potențialul chimic al fiecărei părți este funcție de temperatură și de presiunea părții respective și, de asemenea, de parametrii care definesc cîmpul exterior. Dacă cîmpul extern lipsește, atunci din faptul că μ și T sînt constante, rezultă automat că și presiunea este constantă.

În cîmpul gravitației energia potențială u a unei molecule este funcție numai de coordonatele x, y, z ale centrului ei de masă (și nu depinde de poziția atomilor în moleculă). În acest caz variația mărimilor termodinamice ale corpului se reduce la adăugarea la energia lui a energiei potențiale a moleculelor ce-l compun în cîmp. În particular, potențialul chimic (potențialul termodinamic raportat la o moleculă) capătă forma $\mu=\mu_0+u(x, y, z)$, unde $\mu_0(T, P)$ este potențialul chimic în lipsa cîmpului. În acest fel, condiția de echilibru în cîmpul gravitației se poate scrie sub forma

$$\mu_0(P, T)+u(x, y, z)=\text{const.} \qquad (25.2)$$

În particular, în cîmpul gravitațional omogen $u=mgz$ (m este masa moleculei, g accelerația gravitației, z coordonata verticală). Diferențiind egalitatea (25.2) în raport cu z, la T constant, obținem

$$v\,\mathrm{d}P=-mg\,\mathrm{d}z$$

unde $v=(\partial \mu_0/\partial P)_T$ este volumul specific. Dacă presiunea nu variază prea mult, putem considera v ca fiind constant. Introducînd densitatea $\rho=m/v$ și integrînd, obținem

$$P=\text{const.}-\rho gz,$$

adică formula obișnuită pentru presiunea hidrostatică a unui lichid incompresibil.

§ 26. Corp în rotație

Așa cum am văzut în § 10, în starea de echilibru termodinamic sînt posibile numai mișcările de translație și rotație ale corpului ca întreg. Mișcarea de translație uniformă nu necesită nici un studiu special, deoarece — conform principiului relativității a lui Galilei — ea nu are nici o influență asupra proprietăților mecanice (și deci și asupra proprietăților termodinamice ale corpului) și proprietățile termodinamice variază numai în sensul că la energie trebuie să adăugăm energia cinetică a corpului.

Să considerăm un corp care se rotește uniform în jurul unei axe fixe cu viteza unghiulară Ω. Fie $E(p, q)$ energia corpului în sistemul de coordonate fix, iar $E'(p, q)$ energia în sistemul care se rotește o dată cu corpul. După cum se știe din mecanică, aceste două mărimi sînt legate prin relația

$$E'(p, q)=E(p, q)-\Omega \mathbf{M}(p, q) \tag{26.1}$$

unde $\mathbf{M}(p, q)$ este momentul cinetic al corpului[1].

În acest fel energia $E'(p, q)$ depinde parametric de viteza unghiulară Ω, iar

$$\frac{\partial E'(p, q)}{\partial \Omega}=-\mathbf{M}(p, q).$$

Mediind această egalitate pe distribuția statistică și folosind relația (11.3) obținem

$$\left(\frac{\partial E'}{\partial \Omega}\right)_S=-\mathbf{M} \tag{26.2}$$

unde $E'=\overline{E'(p, q)}$, $\mathbf{M}=\overline{\mathbf{M}(p, q)}$ sînt respectiv energia medie și momentul cinetic mediu (mărimi termodinamice) ale corpului.

Pe baza acestei relații putem scrie diferențiala energiei corpului în rotație, volumul fiind fixat, sub forma

$$\mathrm{d}E'=T\,\mathrm{d}S-\mathbf{M}\,\mathrm{d}\Omega. \tag{26.3}$$

Pentru energia liberă $F'=E'-TS$ (în sistemul de coordonate rotitor) avem corespunzător

$$\mathrm{d}F'=-S\,\mathrm{d}T-\mathbf{M}\,\mathrm{d}\Omega. \tag{26.4}$$

Mediind (26.1), obținem

$$E'=E-\mathbf{M}\Omega. \tag{26.5}$$

[1] Vezi vol. I, § 39. Deși formula (39.13) dedusă acolo se baza pe mecanica clasică, se pot face raționamente asemănătoare și în cazul cuantic înlocuind mărimile respective cu operatorii corespunzători. De aceea, toate relațiile termodinamice deduse mai jos nu depind de faptul că folosim mecanica clasică sau cuantică pentru descrierea mișcării particulelor corpului.

Diferențiind această egalitate și folosind (26.3), obținem diferențiala energiei în sistemul de coordonate fix

$$dE = T\,dS + \Omega\,d\mathbf{M}. \tag{26.6}$$

Pentru energia liberă $F = E - TS$ avem în mod corespunzător

$$dF = -S\,dT + \Omega\,d\mathbf{M}. \tag{26.7}$$

Astfel, în relațiile acestea variabila independentă nu este viteza unghiulară, ci momentul cinetic, iar

$$\Omega = \left(\frac{\partial E}{\partial \mathbf{M}}\right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial \mathbf{M}}\right)_T. \tag{26.8}$$

După cum se știe din mecanică, rotația uniformă este echivalentă, într-un anumit sens, cu apariția a două cîmpuri de forțe: cîmpul forțelor centrifuge și cîmpul forțelor Coriolis. Forțele centrifuge sînt proporționale cu dimensiunile corpului (căci ele conțin distanța de la axa de rotație); în ceea ce privește forțele Coriolis, ele nu depind în nici un mod de dimensiunile corpului. Datorită acestei particularități, influența acestora din urmă asupra proprietăților termodinamice ale unui corp macroscopic în rotație este total neimportantă în comparație cu influența forțelor centrifuge și, prin urmare, ele pot fi neglijate[1]. De aceea, condiția de echilibru termic a corpului în rotație se obține simplu înlocuind în (25.2), în loc de $u(x, y, z)$, energia centrifugă a particulelor

$$\mu_0(P, T) - \frac{m\Omega^2 r^2}{2} = \text{const}. \tag{26.9}$$

unde μ_0 este potențialul chimic al corpului, m masa moleculei, iar r distanța pînă la axa de rotație. Din același motiv, energia totală a corpului în rotație E se poate scrie sub forma sumei energiei interne a acestuia (pe care o vom nota aici cu E_{int}) cu energia cinetică de rotație

$$E = E_{int} + \frac{M^2}{2I} \tag{26.10}$$

unde I este momentul de inerție al corpului în raport cu axa de rotație. Trebuie avut în vedere că rotația modifică distribuția masei în corp și, ca urmare, energia internă și momentul de inerție ale corpului depind de Ω (sau de M). Numai în cazul rotațiilor suficient de lente aceste mărimi pot fi considerate constante, deci independente de Ω.

Să examinăm un corp solid izolat, cu o distribuție de masă dată și care se rotește uniform. Deoarece entropia corpului este funcție de energia lui internă, avem în acest caz

$$S = S\left(E - \frac{M^2}{2I}\right).$$

Deoarece corpul este izolat, energia sa totală și momentul cinetic total se conservă și entropia trebuie să aibă o valoare maximă la E și M date. De aceea, ajungem la concluzia că rotația uniformă a unui corp se efectuează în jurul unei axe în raport cu care momentul de inerție are cea mai mare valoare posibilă. Astfel, se presupune automat că axa de rotație este în orice

[1] Se poate spune că în statistica clasică forțele Coriolis în general nu influențează proprietățile statistice ale corpului — v. § 34.

caz o axă de inerție a corpului. Această ultimă afirmație este de altfel evidentă: dacă un corp se rotește în jurul unei axe care nu este de inerție, atunci — după cum se știe din mecanică — axa de rotație însăși se va deplasa (va efectua o precesie) în spațiu, adică rotația va fi neuniformă, deci și de neechilibru.

§ 27. Relații termodinamice în domeniul relativist

Mecanica relativistă duce la o serie de schimbări în relațiile termodinamice uzuale. Vom studia aici numai acele modificări care prezintă cel mai mare interes.

Dacă mișcarea microscopică a particulelor care compun corpul devine relativistă, relațiile termodinamice generale nu se schimbă, însă apare o inegalitate importantă între presiunea și energia corpului

$$P < \frac{E}{3V} \tag{27.1}$$

unde E este energia corpului, care include în ea energia de repaus a particulelor componente[1].

Un interes principial prezintă modificarea condițiilor de echilibru termic cînd se ia în considerare cîmpul gravitațional creat de corpul însuși. Să examinăm un corp macroscopic imobil; cîmpul său gravitațional se înțelege că va fi constant. Într-un astfel de cîmp trebuie să distingem între energia care se conservă E_0, a unei părți mici oarecare a corpului, de energia E măsurată de către un observator care se găsește în locul respectiv; aceste două mărimi sînt legate una de alta prin relația

$$E_0 = E\sqrt{g_{00}}$$

unde g_{00} este componenta temporală a tensorului metric [v. vol. II, § 88; formula (88.9) cu $v=0$, $mc^2=E$]. Dar, în același sens al demonstrației făcute în § 9 privind constanța temperaturii în întregul corp la echilibru, este clar că trebuie să fie constantă și mărimea ce se obține prin diferențierea entropiei în raport cu energia care se conservă, E_0. În ceea ce privește temperatura T, măsurată de către un observator care se găsește într-un punct dat al spațiului, aceasta se obține derivînd entropia în raport cu energia E și, prin urmare, ea va fi diferită în diferitele puncte ale corpului.

Pentru a găsi relația cantitativă corespunzătoare observăm că, prin definiția entropiei, aceasta depinde numai de starea internă a corpului și nu se modifică în prezența cîmpului gravitațional (în aceeași măsură în care acest cîmp nu influențează starea internă a corpului, condiție care de fapt este întotdeauna îndeplinită).

De aceea, derivata în raport cu entropia a energiei conservative E_0 va fi egală cu $T\sqrt{g_{00}}$ și deci una din condițiile necesare pentru echilibru termic este

$$T\sqrt{g_{00}} = \text{const.} \tag{27.2}$$

[1] Vezi vol. II, § 35. Observăm totuși că o demonstrație generală a acestei inegalități aplicabilă pentru toate tipurile de interacții (nu numai electromagnetice) între particule, nu există pînă în prezent.

În mod analog se va modifica și a doua condiție de echilibru și anume constanța potențialului chimic. Potențialul chimic se determină ca derivata energiei în raport cu numărul de particule. Deoarece numărul de particule nu se modifică în prezența cîmpului gravitațional, pentru potențialul chimic măsurat în fiecare punct obținem o relație asemănătoare cu cea din cazul temperaturii

$$\mu\sqrt{g_{00}}=\text{const.} \tag{27.3}$$

Observăm că relațiile (27.2—3) pot fi scrise sub forma

$$T=\text{const.}\,\frac{dx^\circ}{ds},\quad \mu=\text{const.}\,\frac{dx^\circ}{ds} \tag{27.4}$$

care ne permit să considerăm corpul nu numai în sistemul de referință în care este imobil, dar și în acele sisteme în care el se mișcă (se rotește ca întreg). Pentru aceasta derivata dx°/ds trebuie luată după linia de univers descrisă de punctul dat al corpului.

Într-un cîmp de gravitație slab (cîmp newtonian) $g_{00}=1+2\varphi/c^2$, unde φ este potențialul gravitațional (v. vol. II, § 87). Înlocuind această expresie în (27.2) și extrăgînd rădăcina, găsim în aceeași aproximație

$$T=\text{const.}\left(1-\frac{\varphi}{c^2}\right). \tag{27.5}$$

Avînd în vedere că $\varphi<0$, găsim că la echilibru temperatura este mai ridicată în acele regiuni ale corpului în care $|\varphi|$ este mai mare, adică în interiorul corpului. În cazul limită al mecanicii nerelativiste ($c\to\infty$), (27.5) trece, așa cum trebuie, în $T=\text{const.}$

În mod analog se poate transforma condiția (27.3), însă nu trebuie să uităm că potențialul chimic relativist în trecerea la limită la mecanica clasică nu se transformă direct în expresia obișnuită (nerelativistă) a potențialului chimic în absența cîmpului, pe care l-am notat aici cu μ_0, ci în μ_0+mc^2, unde mc^2 este energia de repaus al unei particule oarecare din corp. De aceea avem

$$\mu\sqrt{g_{00}}\approx(\mu_0+mc^2)\left(1+\frac{\varphi}{c^2}\right)\approx\mu_0+mc^2+m\varphi$$

și condiția (27.3) devine

$$\mu_0+m\varphi=\text{const.},$$

care, așa cum trebuie, coincide cu (25.2).

În sfîrșit, să indicăm o relație care este o consecință directă a condițiilor (27.2) și (27.3). Împărțindu-le una la alta obținem că $\mu/T=\text{const.}$, de unde rezultă: $d\mu/\mu=dT/T$. Pe de altă parte, conform cu (24.12), la volum constant (egal cu unitatea) avem

$$dP=S\,dT+N\,d\mu$$

unde S și N sînt respectiv entropia și numărul de particule din unitatea de volum al corpului. Înlocuind aici $dT=(T/\mu)\,d\mu$ și observînd că $\mu N+ST=\Phi+ST=\varepsilon+P$ (ε fiind energia unității de volum), găsim relația căutată[1]

$$\frac{d\mu}{\mu}=\frac{dP}{\varepsilon+P}. \tag{27.6}$$

[1] În cazul nerelativist, punînd $\mu\approx mc^2$, $\varepsilon\approx\rho c^2\gg P$ (ρ fiind densitatea), obținem $d\mu=v\,dP$ ($v=m/\rho$ este volumul pe particulă), așa cum și trebuie la $T=\text{const.}$

CAPITOLUL III

DISTRIBUȚIA GIBBS

§ 28. Distribuția Gibbs

Să trecem acum la problema pusă în capitolul întîi privind determinarea funcției de distribuție a unui corp macroscopic oarecare, considerat ca o mică parte a unui sistem mai mare care este izolat (subsistem). Metoda cea mai comodă și cea mai generală pentru rezolvarea acestei probleme se bazează pe aplicarea distribuției microcanonice la sistemul total.

Să considerăm, într-un sistem izolat, un corp și să privim sistemul ca fiind format din două părți: din corpul în cauză și restul sistemului, pe care îl vom numi în raport cu corpul ca fiind „mediul".

Distribuția microcanonică (6.6) se scrie sub forma

$$dw = \text{const.}\ \delta(E+E'-E^{(0)})\, d\Gamma\, d\Gamma' \qquad (28.1)$$

unde E, $d\Gamma$ și E', $d\Gamma'$ se referă la corp și respectiv la mediu, iar $E^{(0)}$ este valoarea dată a energiei sistemului izolat; această valoare trebuie să fie egală suma $E+E'$ a energiilor corpului și mediului.

Scopul nostru este de a găsi probabilitatea w_n a unei astfel de stări a întregului sistem, pentru care corpul dat se găsește într-o stare cuantică determinată (cu energia E_n), adică într-o stare descrisă în mod microscopic. Starea microscopică în sine a mediului nu ne interesează și vom presupune că acesta se află într-o anumită stare descrisă macroscopic. Fie $\Delta\Gamma'$ ponderea statistică a stării macroscopice a mediului; să notăm de asemenea cu $\Delta E'$ intervalul de valori ale energiei mediului, corespunzător intervalului $\Delta\Gamma'$ al stărilor cuantice în sensul discutat în § 7.

Probabilitatea căutată w_n se găsește punînd în (28.1) $d\Gamma$ egal cu unitatea, $E=E_n$ și integrînd după $d\Gamma'$

$$w_0 = \text{const.} \int \delta(E_n+E'-E^{(0)})\, d\Gamma'.$$

Fie $\Gamma'(E')$ numărul total de stări cuantice ale mediului cu energia mai mică sau egală cu E'. Deoarece expresia de sub integrală depinde numai de E', putem trece la integrarea după E', scriind

$$d\Gamma' = \frac{d\Gamma'(E')}{dE'}\, dE'.$$

Derivata $\frac{d\Gamma'}{dE'}$ o înlocuim (v. § 7) cu relația

$$\frac{d\Gamma'}{dE'} = \frac{e^{S'(E')}}{\Delta E'}$$

unde $S'(E')$ este entropia mediului ca funcție de energia acestuia (funcție de E' este și mărimea $\Delta E'$). În acest fel,

$$w_n = \text{const.} \int \frac{e^{S'}}{\Delta E'} \delta(E' + E_n - E^{(0)}) dE'.$$

Datorită prezenței funcției δ integrarea se reduce la înlocuirea lui E' cu $E^{(0)} - E_n$ și obținem

$$w_n = \text{const.} \left(\frac{e^{S'}}{\Delta E'}\right)_{E' = E^{(0)} - E_n} . \tag{28.2}$$

Să luăm acum în considerare faptul că mediul fiind mult mai mare decît corpul, energia E_n a acestuia din urmă este mică față de energia $E^{(0)}$. Mărimea $\Delta E'$ variază relativ foarte puțin atunci cînd E' variază puțin; de aceea, în ea putem să punem direct $E' = E^{(0)}$, după care ea devine o mărime independentă de E_n. În factorul exponențial $e^{S'}$ trebuie să dezvoltăm $S'(E^{(0)} - E_n)$ în serie după puterile lui E_n și să păstrăm și termenul liniar

$$S'(E^{(0)} - E_n) = S'(E^{(0)}) - E_0 \frac{dS'(E^{(0)})}{dE^{(0)}} .$$

Dar derivata entropiei S' în raport cu energia nu este altceva decît $1/T$, unde T este temperatura sistemului (temperatura corpului și mediului este aceeași, deoarece se presupune că sistemul este în echilibru).

În acest fel, obținem în sfîrșit pentru w_n următoarea expresie

$$w_n = A \exp\left(-\frac{E_n}{T}\right) \tag{28.3}$$

unde A este o constantă de normare independentă de E_n. Aceasta este una din cele mai importante formule ale statisticii; ea ne dă distribuția statistică a oricărui corp macroscopic care este o parte relativ mică a unui sistem mai mare care este izolat. Distribuția (28.3) se numește *distribuție Gibbs* sau *distribuție canonică*; ea a fost descoperită de Gibbs (*J. W. Gibbs*) pentru statistica clasică în anul 1901.

Constanta de normare A se determină din condiția $\Sigma w_n = 1$, de unde

$$\frac{1}{A} = \sum_n e^{-E_n/T} . \tag{28.4}$$

Valoarea medie a oricărei mărimi fizice f, ce caracterizează corpul dat, poate fi calculată cu ajutorul distribuției Gibbs după formula

$$\bar{f} = \sum_n w_n f_{nn} = \frac{\sum_n f_{nn} e^{-E_n/T}}{\sum_n e^{-E_n/T}} . \tag{28.5}$$

În statistica clasică se poate obține pentru funcția de distribuție în spațiul fazelor o expresie absolut analogă cu (28.3):

$$\rho(p, q) = Ae^{-E(p, q)/T} \tag{28.6}$$

unde $E(p, q)$ este energia corpului ca funcție de coordonate și impulsuri[1]. Constanta de normare A se determină din condiția

$$\int \rho \, dp \, dq = A \int e^{-E(p, q)/T} \, dp \, dq. \tag{28.7}$$

În practică adesea se întîmplă să avem de-a face cu cazuri în care cvasiclasică nu este întreaga mișcare microscopică a particulelor, ci numai mișcarea care corespunde unei părți a gradelor de libertate, în timp ce pentru restul gradelor de libertate mișcarea este cuantică (astfel, de exemplu, mișcare cvasiclasică poate fi considerată mișcarea de translație a moleculelor, în timp ce mișcarea internă corespunzătoare mișcării atomilor în moleculă este cuantică). În acest caz nivelele de energie ale corpului pot fi scrise sub forma unei funcții de coordonatele și impulsurile cvasiclasice: $E_n = E_n(p, q)$, unde n înseamnă totalitatea numerelor cuantice care determină „partea cuantică" a mișcării, pentru care p și q joacă rolul de parametri. Formula distribuției Gibbs se scrie atunci sub forma

$$dw_n(p, q) = Ae^{-E_n(p, q)/T} \, dp_{cl} \, dq_{cl} \tag{28.8}$$

unde $dp_{cl} \, dq_{cl}$ este produsul diferențialelor coordonatelor și impulsurilor „cvasiclasice".

În sfîrșit, este necesar să facem următoarea observație privind ansamblul de probleme pentru rezolvarea cărora se poate aplica distribuția Gibbs.

Am vorbit tot timpul despre aceasta ca despre distribuția statistică pentru subsistem, așa cum și este în realitate. Este totuși foarte important să subliniem că aceeași distribuție poate fi aplicată cu deplin succes și pentru determinarea proprietăților statistice ale unui corp izolat. Într-adevăr, proprietăți ale corpului cum ar fi valoarea mărimilor sale termodinamice sau distribuția de probabilitate pentru coordonatele și vitezele diferitelor sale particule, evident, nu depind de modul în care privim corpul — ca sistem izolat sau în contact cu un termostat (§ 7). În ultimul caz, totuși, corpul devine un „subsistem" și distribuția Gibbs i se aplică riguros. Deosebirea în aplicarea distribuției Gibbs la un corp izolat și la unul neizolat nu apare în realitate decît atunci cînd studiem problema, puțin importată, a fluctuațiilor energiei totale a corpului. Distribuția Gibbs dă pentru fluctuația medie a acestei mărimi o valoare diferită de zero, care pentru un corp în contact cu mediul are un sens absolut real, în timp ce pentru un corp izolat aceasta este o mărime fictivă, fiindcă energia corpului izolat este constantă și nu fluctuează.

Posibilitatea aplicării (în sensul indicat) a distribuției Gibbs la un corp izolat se poate explica și prin faptul că, în realitate, ea diferă puțin de distribuția microcanonică (fiind, în același timp, mult mai comod de aplicat în calculele concrete). Într-adevăr, distribuția microcanonică este, în mare, echivalentă cu afirmația că toate stările microscopice ale corpului, corespunzătoare unei valori date a energiei acestuia, sînt echiprobabile. Distribuția canonică,

[1] Pentru a evita orice confuzie reamintim că w_n (sau ρ) sînt funcții monotone de energie și nu trebuie să fie obligatoriu maxime pentru $E = \bar{E}$. Funcția de distribuție a energiei are un maxim ascuțit pentru $E = \bar{E}$; ea se obține înmulțind w_n cu $d\Gamma(E)/dE$.

însă, este „întinsă" pe un anumit interval de valori ale energiei, a cărui lărgime (de ordinul de mărime al fluctuației medii a energiei) este, totuși, extrem de mică pentru un corp macroscopic.

§ 29. Distribuția Maxwell

În formula care dă distribuția Gibbs în statistica clasică, energia $E(p, q)$ poate fi scrisă întotdeauna ca suma a doi termeni — energia cinetică și energia potențială. Energia cinetică este o funcție pătratică de impulsurile atomilor[1], iar energia potențială este o funcție de coordonatele atomilor, forma acestei funcții depinzînd de legea de interacție a particulelor din interiorul corpului (și de cîmpul exterior, dacă acesta există). Dacă notăm energia cinetică cu $E_{cin}(p)$ și energia potențială cu $U(q)$, atunci avem $E(p, q)=E_{cin}(p)+U(q)$ și probabilitatea $dw=\rho(p, q)\,dp\,dq$ se scrie sub forma

$$dw=A\exp\left(-\frac{U(q)}{T}-\frac{E_{cin}(p)}{T}\right)dp\,dq,$$

adică se descompune într-un produs de doi factori, din care unul depinde numai de coordonate, iar celălalt depinde numai de impulsuri. Aceasta înseamnă că probabilitatea pentru impulsuri și cea pentru coordonate sînt independente una de alta, în sensul că valorile determinate ale impulsurilor nu influențează deloc asupra probabilității diferitelor valori ale coordonatelor, și invers. Astfel, probabilitatea diferitelor valori ale impulsurilor poate fi scrisă sub forma

$$dw_p=ae^{-E_{cin}(p)/T}dp, \tag{29.1}$$

iar distribuția valorilor pentru coordonate este

$$dw_q=be^{-U(q)/T}dq. \tag{29.2}$$

Deoarece suma probabilităților tuturor valorilor posibile ale impulsurilor (și la fel pentru coordonate) trebuie să fie egală cu unitatea, fiecare din probabilitățile dw_p și dw_q trebuie să fie normate, adică integralele lor pe toate valorile posibile ale impulsurilor sau coordonatelor corpului dat trebuie să fie egale cu unitatea. Din aceste condiții se pot determina constantele a și b în formulele (29.1) și (29.2).

Trecînd acum la studiul distribuției de probabilitate pentru impulsuri, subliniem o dată în plus faptul esențial că în statistica clasică o astfel de distribuție nu depinde deloc de tipul de interacție a particulelor din interiorul sistemului sau de tipul cîmpului exterior și, de aceea, distribuția poate fi scrisă sub o formă care este aplicabilă oricărui corp[2].

Energia cinetică a oricărui corp este egală cu suma energiilor cinetice ale atomilor care intră în compoziția acestuia și probabilitatea se poate scrie din nou ca un produs de factori, fiecare din aceștia depinzînd numai de impulsul unui singur atom. Aceasta înseamnă că probabilitățile impulsurilor diferiților atomi nu depind una de alta, adică impulsul unuia dintre ei nu influențează în nici un fel probabilitatea impulsurilor tuturor celorlalți. De aceea,

[1] Se presupune că folosim coordonate carteziene.
[2] În statistica cuantică, această afirmație nu este întrutotul exactă.

se poate scrie distribuția de probabilitate pentru impulsurile fiecărui atom separat.

Pentru atomul de masă m energia cinetică este egală cu $(p_x^2+p_y^2+p_z^2)/2m$, unde p_x, p_y, p_z sînt componentele carteziene ale impulsului său și distribuția de probabilitate are forma

$$dw_p = ae^{-\frac{1}{2mT}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}\,dp_x\,dp_y\,dp_z.$$

Constanta a se determină din condiția de normare. Integrarea după dp_x, dp_y, dp_z se separă și se face cu ajutorul formulei cunoscute

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2}\,dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

Ca rezultat găsim $a=(2\pi mT)^{-3/2}$, obținînd în final distribuția de probabilitate pentru impulsuri sub forma

$$dw_p = \frac{1}{(2\pi mT)^{3/2}}\exp\left(-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mT}\right)dp_x\,dp_y\,dp_z. \qquad (29.3)$$

Trecînd de la impulsuri la viteze ($\mathbf{p}=m\mathbf{v}$), putem scrie distribuția analogă pentru viteze

$$dw_v = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2}\exp\left[-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2T}\right]dv_x\,dv_y\,dv_z. \qquad (29.4)$$

Aceasta este așa numita *distribuție Maxwell* (*J. C. Maxwell*, 1860). Observăm din nou că ea se descompune într-un produs de trei factori independenți

$$dw_{v_x} = \sqrt{\frac{m}{2\pi T}}\,e^{-mv_x^2/2T}\,dv_x, \ldots, \qquad (29.5)$$

fiecare dintre aceștia determinînd distribuția de probabilitate a unei singure componente a vitezei.

Dacă corpul este compus din molecule (de exemplu, gazul poliatomic), alături de distribuția Maxwell pentru diferiții atomi, trebuie luată și distribuția Maxwell pentru mișcarea de translație a fiecărei molecule ca un întreg. Într-adevăr, în acest caz energia cinetică a moleculei se prezintă ca o sumă de doi termeni, dintre care unul corespunde energiei cinetice de translație, iar distribuția corespunzătoare are forma (29.4), unde prin m trebuie să înțelegem masa totală a moleculei, iar prin v_x, v_y, v_z componentele vitezei centrului de masă. Subliniem că distribuția Maxwell pentru mișcarea de translație este valabilă întotdeauna, indiferent de caracterul mișcării intramoleculare a atomilor (și a rotației moleculei), chiar dacă aceasta din urmă trebuie să fie descrisă prin mecanica cuantică[1].

Formula (29.4) este scrisă în coordonate carteziene în „spațiul vitezelor". Dacă se trece de la coordonate carteziene la coordonate sferice, se obține

$$dw_v = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2T}v^2\sin\theta\,d\theta\,d\varphi\,dv \qquad (29.6)$$

[1] Distribuția Maxwell este, evident, valabilă și în cazul mișcării browniene a particulelor în suspensie într-un lichid.

unde v este valoarea absolută a vitezei, iar θ și φ sînt respectiv unghiul polar și azimutal care determină direcția vitezei. Integrînd după unghiuri, obținem distribuția de probabilitate pentru valoarea absolută a vitezei

$$dw_v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} v^2 \, dv. \tag{29.7}$$

Cîteodată este comod să folosim coordonatele cilindrice în spațiul vitezelor. Atunci

$$dw_v = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m(v_z^2+v_r^2)}{2T}\right] v_r \, dv_r \, dv_z \, d\varphi \tag{29.8}$$

unde v_z este componenta vitezei după axa z, v_r componenta vitezei perpendiculară pe axa z, iar φ unghiul care determină direcția lui v_r.

Să calculăm valoarea medie a energiei cinetice a atomului. Conform definiției valorilor medii și folosind (29.5) găsim pentru oricare componentă carteziană a vitezei[1]

$$\overline{v_x^2} = \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-mv_x^2/2T} \, dv_x = \frac{T}{m}. \tag{29.9}$$

De aceea, valoarea medie a energiei cinetice a atomului este egală cu $3T/2$. Se poate spune, prin urmare, că valoarea medie a energiei cinetice a tuturor particulelor unui corp în statistica clasică, este egală cu $3NT/2$, N fiind numărul total de particule.

---

[1] Cu titlu de informație dăm mai jos valorile integralelor de forma

$$I_n = \int_0^\infty e^{-\alpha x^2} x^n \, dx,$$

care se întîlnesc adesea în aplicațiile distribuției Maxwell.

Făcînd substituția $\alpha x^2 = y$, obținem

$$I_n = \frac{1}{2}\alpha^{-\frac{n+1}{2}} \int_0^\infty e^{-y} y^{\frac{n+1}{2}} \, dy = \frac{1}{2}\alpha^{-\frac{n+1}{2}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)$$

unde $\Gamma(x)$ este funcția gamma. În particular, dacă $n=2r$, $r>0$, atunci

$$I_{2r} = \frac{(2r-1)!!}{2^{r+1}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2r+1}}}$$

unde $(2r-1)!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \ldots (2r-1)$. Dacă $r=0$, atunci

$$I_0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

Dacă $n=2r+1$, atunci

$$I_{2r+1} = \frac{r!}{2\alpha^{r+1}}.$$

Aceeași integrală în intervalul $-\infty, +\infty$ este egală cu zero în timp ce primele două, pe acest interval, au valoarea dublă față de intervalul $0, \infty$.

Probleme

1. Să se găsească valoarea medie a puterii a n-a a valorii absolute a vitezei.

Soluţie. Folosind (29.7), găsim

$$\langle v^n \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-mv^2/2T} v^{n+2}\, dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2T}{m}\right)^{n/2} \Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right).$$

În particular, dacă n este un număr par ($n=2r$), atunci

$$\langle v^{2r} \rangle = \left(\frac{T}{m}\right)^r (2r+1)!!$$

Dacă $n=2r+1$, atunci

$$\langle v^{2r+1} \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2T}{m}\right)^{\frac{2r+1}{2}} (r+1)!$$

2. Să se găsească media pătratului fluctuaţiei vitezei.

Soluţie. Folosind rezultatul primei probleme, pentru $n=1$ şi $n=2$ obţinem

$$\langle (\Delta v)^2 \rangle = \overline{v^2} - \bar{v}^2 = \frac{T}{m}\left(3 - \frac{8}{\pi}\right).$$

3. Să se găsească energia medie, media pătratului energiei şi media pătratului fluctuaţiei energiei cinetice a unui atom.

Soluţie. Folosind rezultatele problemei 1, găsim

$$\bar{\varepsilon} = \frac{m}{2}\overline{v^2} = \frac{3T}{2}, \quad \overline{\varepsilon^2} = \frac{15}{4}T^2, \quad \langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle = \frac{3}{2}T^2.$$

4. Să se găsească distribuţia de probabilitate a energiei cinetice a unui atom.

Soluţie.

$$dw_\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi T^3}} e^{-\varepsilon/T} \sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon.$$

5. Să se găsească distribuţia de probabilitate a vitezelor unghiulare de rotaţie ale unei molecule.

Soluţie. Din aceleaşi motive ca şi pentru mişcarea de translaţie, putem scrie (în fizica statistică clasică) distribuţia probabilităţilor pentru mişcarea de rotaţie a fiecărei molecule separat. Energia cinetică de rotaţie a unei molecule, privită ca un corp rigid (ceea ce este posibil avînd în vedere micimea oscilaţiilor intramoleculare ale atomilor), este egală cu

$$\varepsilon_{rot} = \frac{1}{2}(I_1\Omega_1^2 + I_2\Omega_2^2 + I_3\Omega_3^2) = \frac{1}{2}\left(\frac{M_1^2}{I_1} + \frac{M_2^2}{I_2} + \frac{M_3^2}{I_3}\right)$$

unde I_1, I_2, I_3 sînt momentele principale de inerţie, Ω_1, Ω_2, Ω_3 — proiecţiile vitezei unghiulare pe axele principale de inerţie, iar $M_1 = I_1\Omega_1$, $M_2 = I_2\Omega_2$, $M_3 = I_3\Omega_3$ — componentele momentului de rotaţie, care joacă rolul impulsurilor generalizate pentru vitezele Ω_1, Ω_2, Ω_3. Distribuţia de probabilitate normată pentru componentele momentului este

$$dw_M = (2\pi T)^{-3/2}(I_1 I_2 I_3)^{-1/2}\, e^{-\frac{1}{2T}\left(\frac{M_1^2}{I_1} + \frac{M_2^2}{I_2} + \frac{M_3^2}{I_3}\right)} dM_1\, dM_2\, dM_3,$$

iar pentru vitezele unghiulare

$$dw_\Omega = (2\pi T)^{-3/2}(I_1 I_2 I_3)^{1/2}\, e^{-\frac{1}{2T}(I_1\Omega_1^2 + I_2\Omega_2^2 + I_3\Omega_3^2)} d\Omega_1\, d\Omega_2\, d\Omega_3.$$

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

6. Să se găsească media pătratului valorii absolute a vitezei unghiulare de rotație și a momentului de rotație a moleculei.

Soluție. Cu ajutorul distribuțiilor găsite mai sus, obținem

$$\langle \Omega^2 \rangle = T\left(\frac{1}{I_1}+\frac{1}{I_2}+\frac{1}{I_3}\right), \quad \langle M^2 \rangle = T(I_1+I_2+I_3).$$

§ 30. Distribuția de probabilitate pentru un oscilator

Să examinăm un corp ai cărui atomi execută mici oscilații în raport cu anumite poziții de echilibru. Este vorba de oscilațiile atomilor unui cristal sau de oscilațiile atomilor în moleculele unui gaz (în ultimul caz mișcarea moleculei ca un întreg nu influențează oscilațiile atomilor componenți și deci nici rezultatele acestei analize).

După cum se știe din mecanică, funcția lui Hamilton (energia) a sistemului, care este format dintr-un număr arbitrar de particule efectuînd mici oscilații, poate fi prezentată sub forma sumei

$$E(p, q) = \frac{1}{2}\sum_{\alpha}(p_\alpha^2+\omega_\alpha^2 q_\alpha^2)$$

unde q_α sînt așa-numitele coordonate normale (în punctele de echilibru $q_\alpha=0$), $p_\alpha=\dot{q}_\alpha$ — impulsurile generalizate corespunzătoare, iar ω_α — pulsațiile oscilațiilor. Cu alte cuvinte, $E(p, q)$ se descompune într-o sumă de termeni independenți, fiecare dintre aceștia corespunzînd unei oscilații normale (sau, cum se spune, unui oscilator). În mecanica cuantică are loc același lucru pentru operatorul lui Hamilton al sistemului, astfel că fiecare oscilator se cuantifică independent, iar nivelele de energie ale sistemului se reprezintă sub forma sumei

$$\sum_{\alpha}\hbar\omega_\alpha\left(n_\alpha+\frac{1}{2}\right)$$

(n_α fiind numere întregi).

În baza acestor proprietăți, distribuția Gibbs pentru sistemul întreg se descompune într-un produs de factori independenți, fiecare din aceștia determinînd distribuția statistică pentru un oscilator.

Pe aceste considerente ne vom baza în cele ce urmează pentru a studia numai un singur oscilator.

Să definim distribuția de probabilitate pentru coordonata q a oscilatorului[1] (indicele α, care notează numărul oscilatorului, va fi omis peste tot în cele ce urmează). În fizica statistică clasică această problemă se rezolvă foarte simplu: deoarece energia potențială a oscilatorului este $\frac{1}{2}\omega^2 q^2$, distribuția de probabilitate este dată de formula

$$dw_q = Ae^{-\omega^2 q^2/2T}\,dq$$

sau, determinînd pe A din condiția de normare,

$$dw_q = \frac{\omega}{\sqrt{2\pi T}}e^{-\omega^2 q^2/2T}\,dq \qquad (30.1)$$

[1] Coordonata normală q are dimensiunea $m \cdot kg^{1/2}$.

(avînd în vedere rapida convergență a integrandului, integrarea după dq se poate face de la $-\infty$ la $+\infty$).

Să ne întoarcem acum la rezolvarea problemei puse în cazul statisticii cuantice. Fie $\psi_n(q)$ funcțiile de undă ale stărilor staționare ale oscilatorului corespunzînd nivelelor de energie

$$\varepsilon_n = \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right).$$

Dacă oscilatorul se găsește în starea cuantică n, atunci distribuția cuantică a probabilităților coordonatei sale este determinată de pătratul ψ_n^2 (în cazul de față funcțiile ψ sînt reale și de aceea putem scrie simplu ψ_n^2 în loc de $|\psi_n|^2$). Distribuția statistică a probabilităților pe care o căutăm se obține dacă înmulțim ψ_n^2 cu probabilitatea w_n de a găsi oscilatorul în starea n și apoi să sumăm pe toate stările posibile.

Conform cu distribuția Gibbs, w_n are forma

$$w_n = ae^{-\varepsilon_n/T}$$

unde a este o constantă. În acest fel, obținem formula

$$dw_q = a\,dq\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n/T}\,\psi_n^2 \tag{30.2}$$

care este, evident, în acord perfect cu formula generală (5.8).

Pentru a calcula suma după n vom proceda în felul următor. Introducem notația $dw_q = \rho_q\,dq$ și calculăm derivata

$$\frac{d\rho_q}{dq} = 2a\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n/T}\,\psi_n\frac{d\psi_n}{dq}.$$

Introducînd operatorul impulsului $p = -i\hbar\,d/dq$ și reamintindu-ne că impulsul oscilatorului are elemente de matrice nenule numai pentru tranzițiile cu $n\to n\pm 1$ (v. vol. III, § 23), vom scrie

$$\frac{d\psi_n}{dq} = \frac{i}{\hbar}\hat{p}\psi_n = \frac{i}{\hbar}(p_{n-1,\,n}\,\psi_{n-1} + p_{n+1,\,n}\,\psi_{n+1}) = \frac{\omega}{\hbar}(q_{n-1,\,n}\,\psi_{n-1} - q_{n+1,n}\,\psi_{n+1})$$

(unde am folosit relațiile

$$p_{n-1,n} = -i\omega q_{n-1,n},\quad p_{n+1,n} = i\omega q_{n+1,n}$$

între elementele de matrice ale impulsului și coordonatei). În acest fel, avem

$$\frac{d\rho_q}{dq} = \frac{2a\omega}{\hbar}\left\{\sum_{n=0}^{\infty} q_{n-1,n}\,\psi_n\psi_{n-1}e^{-\varepsilon_n/T} - \sum_{n=0}^{\infty} q_{n+1,n}\,\psi_n\psi_{n+1}e^{-\varepsilon_n/T}\right\}.$$

În prima sumă schimbăm indicele de sumare $(n\to n+1)$ și, avînd în vedere relațiile

$$\varepsilon_{n+1} = \varepsilon_n + \hbar\omega,\quad q_{n+1,\,n} = q_{n,\,n+1},\quad q_{-1,0} = 0,$$

găsim

$$\frac{d\rho_q}{dq} = -\frac{2a\omega}{\hbar}(1-e^{\hbar\omega/T})\sum_{n=0}^{\infty} q_{n,\,n+1}\psi_n\psi_{n+1}e^{-\varepsilon_n/T}.$$

În mod analog obținem relația

$$q\rho_q = a(1+e^{-\hbar\omega/T})\sum_{n=0}^{\infty} q_{n,\,n+1}\psi_n\psi_{n+1}e^{-\varepsilon_n/T}.$$

Comparînd cele două egalități, obținem ecuația

$$\frac{d\rho_q}{dq} = -\left(\frac{2\omega}{\hbar}\,\mathrm{th}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\right)q\rho_q$$

de unde

$$\rho_q = \text{const.}\,\exp\left(-q^2\,\frac{\omega}{\hbar}\,\mathrm{th}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\right).$$

Determinînd constanta din condiția de normare, obținem în sfîrșit următoarea formulă (*F. Bloch*, 1932)

$$dw_q = \left(\frac{\omega}{2\hbar}\,\mathrm{th}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\right)^{1/2}\exp\left(-q^2\,\frac{\omega}{\hbar}\,\mathrm{th}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\right)dq. \qquad (30.3)$$

Astfel, și în statistica cuantică, probabilitatea diferitelor valori ale coordonatei oscilatorului sînt distribuite după o lege de forma $\exp(-\alpha q^2)$, dar valoarea coeficientului α este alta decît în statistica clasică. În cazul limită cînd $\hbar\omega \ll T$, cînd cuantificarea nu mai joacă nici un rol, formula (30.3) — așa cum trebuie — trece în (30.1).

În cazul limită opus, cînd $\hbar\omega \gg T$, formula (30.3) trece în

$$dw_q = \sqrt{\frac{\omega}{\pi\hbar}}\,e^{-q^2\omega/\hbar}\,dq,$$

adică în distribuția de probabilitate pur cuantică a coordonatei oscilatorului în starea lui fundamentală[1]. Aceasta corespunde faptului că pentru $T \ll \hbar\omega$ oscilatorul nu este excitat.

Distribuția de probabilitate pentru impulsul oscilatorului se poate scrie prin analogie cu (30.3), fără a mai repeta calculele respective. Într-adevăr, problema cuantificării oscilatorului este complet simetrică în raport cu coordonatele și cu impulsurile, iar funcțiile de undă ale oscilatorului în reprezentarea p coincid cu funcțiile de undă obișnuite în reprezentarea coordonatelor (cu schimbarea lui q în p/ω; v. vol. III, § 23, problema 1). De aceea distribuția căutată este

$$dw_p = \left(\frac{1}{\pi\hbar\omega}\,\mathrm{th}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{p^2}{\hbar\omega}\,\mathrm{th}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\right)dp. \qquad (30.4)$$

În cazul limită clasic, cînd $\hbar\omega \ll T$, aceasta trece în obișnuita distribuție Maxwell

$$dw_p = (2\pi T)^{-1/2}e^{-p^2/2T}dp. \qquad (30.5)$$

[1] Acesta este modulul pătrat al funcției de undă a oscilatorului în starea fundamentală.

Problemă

Să se determine matricea densității pentru oscilator în reprezentarea coordonatelor.

Soluție. Matricea densității pentru oscilator în reprezentarea cerută, corespunzînd echilibrului statistic, se determină din formula

$$\rho(q, q')=a\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n/T}\,\psi_n(q')\psi_n(q)$$

(v. nota de la pag. 25). Să punem $q=r+s$, $q'=r-s$ și să calculăm derivata $(\partial\rho/\partial s)_r$. Asemănător cu calculul făcut în text, obținem

$$\frac{\partial\rho}{\partial s}=\frac{\partial\rho}{\partial q}-\frac{\partial\rho}{\partial q'}=-\frac{a\omega}{\hbar}(1+e^{-\hbar\omega/T})\sum_{n=0}^{\infty} q_{n.\,n+1}[\psi_{n+1}(q)\psi_n(q')-\psi_n(q)\psi_{n+1}(q')].$$

Calculînd în același mod mărimea $s\rho=(q-q')\rho/2$ și comparînd cu derivata găsită, obținem

$$\left(\frac{\partial\rho}{\partial s}\right)_r=s\rho\,\frac{2\omega}{\hbar}\,\mathrm{cth}\,\frac{\hbar\omega}{2T}$$

de unde

$$\rho(q, q')=A(r)\exp\left(-s^2\frac{\omega}{\hbar}\,\mathrm{cth}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\right).$$

Funcția $A(r)$ se determină din condiția ca pentru $s=0$, adică pentru $q=q'=r$, „elementele diagonale" ale matricei densității $\rho(q, q)$ să coincidă cu (30.3). Obținem astfel

$$\rho(q, q')=\left(\frac{\omega}{\pi\hbar}\,\mathrm{th}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\right)^{1/2}\exp\left\{-\frac{\omega(q+q')^2}{4\hbar}\,\mathrm{th}\,\frac{\hbar\omega}{2T}-\frac{\omega(q-q')^2}{4\hbar}\,\mathrm{cth}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\right\}.$$

§ 31. Energia liberă în distribuția Gibbs

Conform formulei (7.9) entropia corpului poate fi calculată ca valoarea medie a logaritmului funcției sale de distribuție:

$$S=-\langle\ln w_n\rangle.$$

Înlocuind aici distribuția Gibbs (28.3), obținem

$$S=-\ln A+\frac{\bar{E}}{T},$$

de unde $\ln A=(\bar{E}-TS)/T$. Dar energia medie $\bar{E}$ este ceea ce se înțelege prin energie în termodinamică, de aceea $\bar{E}-TS=F$ și $\ln A=F/T$, adică constanta de normare este legată direct de energia liberă a corpului.

În acest fel distribuția Gibbs se poate scrie sub forma

$$w_n=\exp\left(\frac{F-E_n}{T}\right), \tag{31.1}$$

formă sub care ea este cel mai des folosită. În același fel obținem și în cazul clasic, cu ajutorul formulei (7.12), expresia

$$\rho=(2\pi\hbar)^{-s}\exp\left[\frac{F-E(p, q)}{T}\right]. \tag{31.2}$$

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Condiția de normare pentru distribuția (31.1) ne dă

$$\sum_n w_n = e^{F/T} \sum_n e^{-E_n/T} = 1$$

sau

$$F = -T \ln \sum_n e^{-E_n/T}. \tag{31.3}$$

Această formulă este fundamentală pentru aplicațiile termodinamice ale distribuției Gibbs. În principiu ea ne dă posibilitatea să calculăm funcțiile termodinamice ale oricărui corp dacă cunoaștem spectrul său energetic.

Suma care se află sub semnul logaritm în (31.3) se numește de obicei *sumă statistică*. Ea nu reprezintă altceva decît urma operatorului $\exp(-\hat{H}/T)$, unde $\hat{H}$ este hamiltonianul corpului respectiv[1]

$$Z \equiv \sum_n e^{-E_n/T} = \mathrm{Tr}\,(e^{-\hat{H}/T}). \tag{31.4}$$

Această formă de scriere prezintă avantajul de a ne permite să calculăm urma operatorului folosind orice sistem complet de funcții de undă.

Formula analogă din fizica statistică clasică se obține aplicînd condiția de normarea distribuției (31.2). Trebuie totuși să ținem cont de următorul fapt, care a fost de mică importanță atunci cînd nu ne-a interesat decît funcția de distribuție și nu am legat coeficientul de normare de o caracteristică cantitativă determinată a corpului, în acest caz energia lui liberă. Dacă, de exemplu, schimbăm locurile a doi atomi identici, starea microscopică a corpului va fi reprezentată printr-un alt punct în spațiul fazelor, obținut prin permutarea coordonatelor și impulsurilor unui atom cu cele corespunzătoare ale celuilalt. Pe de altă parte, ca urmare a identității atomilor permutați, aceste două stări microscopice ale corpului sînt identice din punct de vedere fizic. Astfel, o serie întreagă de puncte în spațiul fazelor corespund la aceeași microstare a corpului. Însă, la integrarea distribuției (31.2) fiecare stare trebuie, evident, să fie luată în considerație numai o dată[2]. Cu alte cuvinte trebuie să integrăm numai pe acele regiuni din spațiul fazelor care corespund la stări distincte ale sistemului; vom nota acest fapt printr-un accent pus la semnul de integrală.

Obținem astfel formula

$$F = -T \ln \int' e^{-E(p,q)/T}\, d\Gamma; \tag{31.5}$$

în această formulă și în toate cazurile similare de mai jos, vom nota prin $d\Gamma$ elementul de volum din spațiul fazelor împărțit la $(2\pi\hbar)^s$:

$$d\Gamma = \frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^s}. \tag{31.6}$$

---

[1] În concordanță cu regulile generale, prin $\exp(-\hat{H}/T)$ se înțelege operatorul ale cărui funcții proprii coincid cu funcțiile proprii ale operatorului $\hat{H}$, iar valorile proprii sînt egale cu $\exp(-E_n/T)$.

[2] Acest fapt devine foarte clar dacă considerăm suma de stare clasică ca fiind limita celei cuantice. În ultima, sumarea se face pe toate stările distincte și nu apare nici o problemă (reamintim că datorită principiului cuantic de simetrie a funcțiilor de undă, starea cuantică nu se modifică la permutarea particulelor identice).

Din punct de vedere pur clasic, necesitatea unei astfel de interpretări statistice este legată de faptul că, în caz contrar, proprietatea de multiplicativitate a ponderii statistice și, de aici, aditivitatea entropiei și a celorlalte funcții termodinamice ar fi distrusă.

Astfel, suma statistică din formula cuantică (31.3) se înlocuiește cu *integrala statistică*. După cum deja s-a arătat în § 29, energia clasică $E(p, q)$ poate fi scrisă întotdeauna ca suma energiei cinetice $E_{cin}(p)$ și a energiei potențiale $U(q)$. Energia cinetică este o funcție pătratică de impulsuri și integrarea cu privire la acestea se poate efectua sub formă generală. Din acest motiv, calculul integralei statistice se reduce în realitate la problema integrării după coordonate a funcției $\exp(-U(q)/T)$.

În practică, la calculul integralei statistice este convenabil să lărgim domeniul de integrare introducînd un factor de corecție corespunzător. Să presupunem, de exemplu, că ar fi vorba despre un gaz compus din N atomi identici. Putem atunci integra în raport cu coordonatele fiecărui atom în mod independent, integrala fiind luată pe întregul volum ocupat de gaz; în acest caz, totuși, rezultatul trebuie împărțit la numărul permutărilor posibile a N atomi, adică la $N!$. Cu alte cuvinte, integrala $\int'$ trebuie scrisă ca integrala pe întregul spațiu al fazelor împărțită la $N!$

$$\int' \ldots d\Gamma = \frac{1}{N!} \int \ldots d\Gamma. \tag{31.7}$$

În mod analog vom extinde integrala pe întreg spațiul fazelor și pentru un gaz format din N molecule identice: în raport cu coordonatele moleculelor ca un întreg (după coordonatele centrului lor de masă) se integrează independent pe întregul volum, iar după coordonatele intramoleculare ale atomilor din fiecare moleculă pe „volumul" său propriu (adică pe o mică regiune în care atomii ce compun molecula au o probabilitate apreciabilă de a fi găsiți); din nou integrala trebuie împărțită la $N!$

Probleme

1. Energia potențială de interacție a particulelor unui corp este o funcție omogenă de gradul n în raport cu coordonatele. Din considerații de similitudine, să se determine forma energiei libere a corpului în statistica clasică.

Soluție. În integrala statistică

$$Z = \int' e^{-\frac{E_{cin}(p)+U(q)}{T}} d\Gamma$$

înlocuim fiecare q cu λq și fiecare p cu $\lambda^{n/2} p$ (unde λ este o constantă arbitrară). Dacă, în același timp, înlocuim T cu $\lambda^n T$, atunci integrandul nu se schimbă. Se modifică, totuși, limitele de integrare după coordonate, căci dimensiunile liniare ale domeniului de integrare se modifică cu factorul $1/\lambda$, ceea ce duce la o modificare a volumului cu factorul λ^{-3}; pentru a lăsa limitele de integrare neschimbate, trebuie, prin urmare, să schimbăm pe V în $\lambda^3 V$. După toate aceste substituții, integrala se va multiplica cu factorul $\lambda^{3N(1+n/2)}$, care rezultă din transformarea factorului $d\Gamma$ ($s=3N$ coordonate și tot atîtea impulsuri dacă N este numărul de particule). Ajungem astfel la concluzia că prin substituțiile

$$V \to \lambda^3 V, \quad T \to \lambda^n T$$

integrala statistică

$$Z \to \lambda^{3N\left(1+\frac{n}{2}\right)} Z.$$

Cea mai generală funcție $Z(V, T)$ care are această proprietate este

$$Z=T^{3N\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{n}\right)}f(VT^{-3/n})$$

unde f este o funcție arbitrară de o singură variabilă.

De aici găsim pentru energia liberă o expresie de forma

$$F=-3\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{n}\right)NT\ln T+NT\varphi\left(\frac{VT^{-3/n}}{N}\right) \tag{1}$$

în care intră o singură funcție arbitrară de o variabilă (numărul N este introdus în al doilea termen din (1) în scopul de a face energia liberă F aditivă).

2. Să se deducă teorema virialului pentru un corp macroscopic pentru care energia potențială de interacție dintre particule este o funcție omogenă de gradul n în raport cu coordonatele.

S o l u ț i e. Folosind metoda de deducere a teoremei virialului din mecanică (v. vol. I, § 10), să calculăm derivata în timp a sumei $\Sigma\mathbf{rp}$, unde $\mathbf{r}$ și $\mathbf{p}$ sînt razele vectoare și impulsurile particulelor corpului. Avînd în vedere că $\dot{\mathbf{r}}=\partial E_{cin}(p)/\partial\mathbf{p}$ și că $E_{cin}(p)$ este funcție omogenă de gradul doi în raport cu impulsurile, găsim

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\Sigma\mathbf{rp}=\Sigma\mathbf{p}\frac{\mathrm{d}E_{cin}(p)}{\mathrm{d}\mathbf{p}}+\Sigma\dot{\mathbf{r}}\mathbf{p}=2E_{cin}(p)+\Sigma\dot{\mathbf{p}}\mathbf{r}.$$

Particulele corpului se mișcă într-o regiune mărginită a spațiului cu viteze care rămîn finite. Ca urmare, mărimea $\Sigma\mathbf{rp}$ este mărginită și valoarea medie în timp a ei se anulează, astfel că

$$2E_{cin}+\langle\Sigma\dot{\mathbf{p}}\mathbf{r}\rangle=0$$

(unde $E_{cin}=\langle E_{cin}(p)\rangle$). Derivatele $\dot{\mathbf{p}}$ sînt determinate de forțele care acționează asupra particulelor corpului. Cînd facem suma pe toate particulele, trebuie să luăm în considerație, pe lîngă forțele de interacție dintre particule, și forțele care acționează asupra corpului (pe suprafața sa) din partea corpurilor externe

$$\langle\Sigma\dot{\mathbf{p}}\mathbf{r}\rangle=-\left\langle\Sigma\mathbf{r}\frac{\partial U(q)}{\partial\mathbf{r}}\right\rangle-P\oint\mathbf{r}\,\mathrm{d}\mathbf{f}=-nU-3PV$$

(integrala de suprafață s-a transformat într-o integrală de volum și s-a ținut cont de faptul că $\operatorname{div}\mathbf{r}=3$). În acest fel obținem $2E_{cin}-nU-3PV=0$ sau, introducînd energia totală $E=U+E_{cin}$,

$$(n+2)E_{cin}=nE+3PV. \tag{2}$$

Aceasta este teorema cerută. Ea este adevărată nu numai în teoria clasică, ci și în cea cuantică. În cazul clasic, energia cinetică medie este $E_{cin}=3NT/2$ și relația (2) ne dă

$$E+\frac{3}{n}PV=3\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{n}\right)NT. \tag{3}$$

Această formulă poate fi dedusă, de asemenea, și din expresia (1) pentru energia liberă obținută în problema 1.

În cazul interacției particulelor după legea lui Coulomb ($n=1$), avem din (2)

$$E_{cin}=-E+3PV.$$

Această relație este cazul limită al relației relativiste

$$E-3PV=\Sigma mc^2\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}$$

în care E conține și energia de repaus a particulelor corpului (v. vol. II, § 35).

§ 32. Teoria termodinamică a perturbațiilor

În calculul concret al mărimilor termodinamice există cazuri în care energia $E(p, q)$ a corpului conține termeni relativ mici, care, într-o primă aproximație, pot fi neglijați. Rolul unor astfel de termeni mici îl poate juca, de exemplu, energia potențială a particulelor corpului într-un cîmp extern (asupra condițiilor care ne permit să considerăm că unul sau altul din acești termeni este mic, vezi mai jos).

În aceste cazuri este posibil de a dezvolta un gen de teorie a perturbațiilor pentru calculul mărimilor termodinamice (*R. Peierls*, 1932). Să arătăm mai întîi modul în care se procedează în cazul distribuției Gibbs clasice.

Scriem energia $E(p, q)$ sub forma

$$E(p, q)=E_0(p, q)+V(p, q) \tag{32.1}$$

unde V reprezintă termenii mici. Pentru calculul energiei libere a corpului scriem

$$e^{-\frac{F}{T}}=\int' e^{-\frac{E_0(p, q)+V(p, q)}{T}}\,d\Gamma\approx\int' e^{-\frac{E_0}{T}}\left(1-\frac{V}{T}+\frac{V^2}{2T^2}\right)d\Gamma, \tag{32.2}$$

iar în dezvoltarea după puterile lui V, aici și mai jos, ne limităm numai la termeni de ordinul doi, avînd în vedere că vrem să calculăm numai corecții în prima și a doua aproximație. Logaritmînd și dezvoltînd din nou în serie, cu aceeași precizie, avem

$$F=F_0+\int'\left(V-\frac{V^2}{2T}\right)e^{\frac{F_0-E_0(p, q)}{T}}\,d\Gamma+\frac{1}{2T}\left[\int' Ve^{\frac{F_0-E_0(p, q)}{T}}\,d\Gamma\right]^2$$

unde F_0 este energia liberă „neperturbată", calculată cu $V=0$.

Integralele obținute reprezintă valorile medii ale mărimilor respective, calculate cu ajutorul distribuției Gibbs „neperturbate". Înțelegînd medierea în acest sens și observînd că $\overline{V^2}-\bar{V}^2=\langle(V-\bar{V})^2\rangle$, scriem în sfîrșit

$$F=F_0+\bar{V}-\frac{1}{2T}\langle(V-\bar{V})^2\rangle. \tag{32.3}$$

Astfel, corecția de ordinul întîi la energia liberă este egală cu media energiei de perturbație V. Corecția de ordinul doi la energia liberă este întotdeauna negativă și se determină prin abaterea pătratică medie a lui V. În particular, dacă valoarea medie $\bar{V}$ este nulă, atunci — ca rezultat al perturbației — energia liberă se micșorează.

Compararea termenului de ordinul doi cu termenul de ordinul întîi în (32.3) ne permite să stabilim condiția de aplicabilitate a metodei de perturbații expuse. Pentru aceasta trebuie avut în vedere faptul că atît valoarea medie $\bar{V}$, cît și media pătratului abaterii de la valoarea medie $\langle(V-\bar{V})^2\rangle$ sînt mărimi proporționale cu numărul de particule (v. cele spuse în § 2 asupra fluctuațiilor pătratice medii ale mărimilor termodinamice ale corpurilor macroscopice). Astfel, putem formula condiția căutată spunînd că energia de perturbație pe particulă trebuie să fie mică în comparație cu T[1].

[1] Strict vorbind, în dezvoltarea integrandului în (32.2), am făcut dezvoltarea în raport cu V/T, mărime care este proporțională cu numărul de particule și, de aceea, nu poate fi mică. Totuși, logaritmarea și dezvoltarea din nou a expresiei respective a făcut ca termenii mari să se reducă și am obținut o serie cu termeni mici.

Să trecem acum la efectuarea calculelor corespunzătoare pentru cazul cuantic. În locul relației (32.1) vom scrie expresia corespunzătoare a operatorului lui Hamilton

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{V}.$$

În acord cu teoria cuantică a perturbațiilor (v. vol. III, § 38), nivelele de energie ale sistemului perturbat, cu corecția pînă în aproximația de ordinul doi, sînt date de expresia

$$E_n=E_n^{(0)}+V_{nn}+\sum_m{}' \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}} \tag{32.4}$$

unde $E_n^{(0)}$ sînt nivelele de energie neperturbate (presupuse nedegenerate), iar accentul de la semnul de sumă înseamnă omiterea termenului $m=n$. Această expresie trebuie introdusă în formula

$$e^{-F/T}=\sum_n e^{-E_n/T}$$

și să facem apoi aceeași dezvoltare ca și mai sus. Un calcul simplu ne duce la următorul rezultat

$$F=F_0+\sum_n V_{nn}w_n+\sum_n\sum_m{}' \frac{|V_{nm}|^2 w_n}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}-\frac{1}{2T}\sum_n V_{nn}^2 w_n+\frac{1}{2T}\Big(\sum_n V_{nn}w_n\Big)^2. \tag{32.5}$$

unde $w_n=\exp[(F_0-E_n^{(0)})/T]$ este distribuția Gibbs neperturbată.

Elementul de matrice diagonal V_{nn} nu este altceva decît valoarea medie a energiei de perturbație V în starea cuantică n dată. De aceea suma

$$\sum_n V_{nn}w_n\equiv\bar{V}_{nn}$$

este valoarea medie completă a lui V, mediată atît în raport cu starea cuantică a corpului, cît și în raport cu distribuția statistică (neperturbată) pe diversele stări cuantice. Această valoare determină corecția de ordinul întîi la energia liberă — rezultat care, formal, coincide cu cel obținut mai sus în cazul clasic.

Relația (32.5) se poate scrie sub forma

$$F=F_0+\bar{V}_{nn}-\frac{1}{2}\sum_n\sum_m{}' \frac{|V_{nm}|^2(w_m-w_n)}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}-\frac{1}{2T}\langle(V_{nn}-\bar{V}_{nn})^2\rangle. \tag{32.6}$$

În această expresie, toți termenii de ordinul doi sînt negativi (deoarece w_m-w_n are același semn cu $E_n^{(0)}-E_m^{(0)}$).

Astfel, corecția de ordinul doi la energia liberă este negativă și în cazul cuantic.

Ca și în cazul clasic, condiția de aplicabilitate a acestei metode este ca energia de perturbație (pe particulă) să fie mică față de T. După cum se știe, teoria perturbațiilor în mecanica cuantică [care dă expresia (32.4) pentru E_n] nu este aplicabilă decît cu condiția ca elementele de matrice ale perturbației să fie mici în raport cu distanța dintre nivelele de energie corespunzătoare; aproximativ spus, energia de perturbație trebuie să fie mică în comparație cu diferența între energiile nivelelor între care sînt permise tranzițiile cuantice[1].

[1] În general, acestea sînt tranziții care modifică stările unui număr mic de particule.

Aceste două condiții, evident, nu coincid una cu alta, căci temperatura nu are nici o legătură cu spectrul energetic al corpului. Se poate întîmpla ca energia de perturbație să fie mică în comparație cu T, dar, în același timp, ea să nu fie mică ci, din contră, mare față de distanța dintre nivelele de energie. În astfel de cazuri, „teoria perturbațiilor" pentru mărimile termodinamice [adică formula (32.6)] va fi aplicabilă, în timp ce teoria perturbațiilor pentru nivelele de energie [adică formula (32.4)] nu va fi aplicabilă; cu alte cuvinte, raza domeniului de convergență a dezvoltării reprezentată prin formula (32.6) este mai mare decît raza domeniului de convergență al dezvoltării (32.4).

Desigur, este posibil și cazul opus, dacă temperatura este suficient de joasă.

Formula (32.6) se simplifică mult dacă nu numai energia de perturbație, ci și distanța dintre nivele este mică în raport cu T. În acest caz, dezvoltînd diferența $w_m - w_n$ după puterile lui $(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})/T$, găsim

$$F = F_0 + \bar{V}_{nn} - \frac{1}{2T}\left\{\sum_m{}' \langle |V_{nm}|^2 \rangle + \langle (V_{nn} - \bar{V}_{nn})^2 \rangle\right\}.$$

Dar, conform legii de înmulțire a matricelor, avem

$$\sum_m{}' |V_{nm}|^2 + V_{nn}^2 = \sum_m |V_{nm}|^2 = \sum_m V_{nm} V_{mn} = (V^2)_{nn}$$

și obținem o expresie care coincide formal cu formula (32.3). În acest fel, în cazul analizat, formula cuantică trece formal în rezultatul clasic[1].

§ 33. Dezvoltarea după puterile lui $\hbar$

Formula (31.5) reprezintă, de fapt, primul termen al dezvoltării după puterile lui $\hbar$, în cazul cvasiclasic, a expresiei cuantice (31.3) pentru energia liberă. Calculul termenului următor, nenul, din această dezvoltare prezintă de asemenea un interes deosebit (*E. Wigner, G. E. Uhlenbeck, L. Gropper*, 1932).

Problema calculului energiei libere se reduce, de fapt, la calculul sumei statistice. În acest scop să ne folosim de faptul că ultima mărime reprezintă urma operatorului $e^{-\beta\hat{H}}$ [v. (31.4)]; pentru simplificarea scrierii expresiilor complicate, vom introduce notația $\beta = 1/T$. Calculul urmei operatorului statistic se poate face folosind orice sistem complet și ortonormat de funcții de undă. În acest scop este convenabil să alegem aceste funcții ca fiind cele corespunzătoare mișcării libere a N particule independente, care se găsesc într-un anumit volum mare V (dar finit).

Aceste funcții au forma

$$\psi_p = \frac{1}{\sqrt{V^N}} \exp\left(\frac{1}{\hbar}\sum_i p_i q_i\right) \tag{33.1}$$

unde q_i sînt coordonatele carteziene ale particulelor, iar p_i impulsurile corespunzătoare; le vom numerota prin indici care iau valorile $i = 1, 2, \ldots, s$, unde $s = 3N$ este numărul gradelor de libertate ale sistemului de N particule.

[1] Metode mult mai puternice, cunoscute sub numele de tehnica diagramatică și care ne permit să examinăm întreaga serie a teoriei perturbațiilor pentru mărimile termodinamice, vor fi dezvoltate în volumul IX al acestei serii de tratate.

Calculele următoare se aplică atît sistemelor formate din particule identice cît și din particule diferite (atomi). Pentru a lua în considerație cazul general al unor sisteme formate din particule diferite, vom ataşa un indice masei particulei, indice care va indica numărul gradului de libertate respectiv: m_i (se înțelege că cele trei valori ale lui m_i care corespund la aceeași particulă sînt egale).

Existența particulelor identice într-un corp ne obligă ca în cadrul teoriei cuantice să luăm în considerație așa-numitele efecte de schimb. Aceasta se traduce prin faptul că funcția de undă (33.1) trebuie să fie făcută simetrică sau antisimetrică în raport cu coordonatele particulelor în funcție de tipul de statistică pe care acestea îl satisfac. Se dovedește totuși că acest efect duce la apariția în energia liberă a sistemului a unor termeni care sînt exponențial mici și, prin urmare, sînt total neinteresanți. Identitatea particulelor, în sensul mecanicii cuantice, afectează de asemenea modul în care se face sumarea după impulsurile diferitelor particule atunci cînd calculăm suma statistică pentru un gaz cuantic perfect. Acest efect duce la apariția în energia liberă a termeni de ordinul trei în $\hbar$ (v. mai jos) și, de aceea, acest efect nu are nici o influență asupra termenilor de ordinul lui $\hbar^2$, care ne interesează pe noi. Astfel, în calculele care urmează nu este necesar să luăm în considerație efectele de schimb.

În fiecare din funcțiile de undă (33.1) impulsurile p_i au valori fixe, bine determinate. Șirul tuturor valorilor posibile ale lui p_i formează un șir dens discret (distanța între valorile vecine fiind invers proporțională cu dimensiunile liniare ale sistemului). De aceea, sumarea elementelor de matrice $(e^{-\beta\hat{H}})_{pp}$ pe toate valorile posibile ale impulsurilor se poate înlocui cu integrarea după $\mathrm{d}p = \mathrm{d}p_1\,\mathrm{d}p_2 \ldots \mathrm{d}p_s$, avînd în vedere că numărul stărilor cuantice pentru volumul $V^N\,\mathrm{d}p$ din spațiul fazelor (toate valorile coordonatelor particulelor fiind în volumul V și valorile impulsurilor în $\mathrm{d}p$), este egal cu

$$\frac{V^N \mathrm{d}p}{(2\pi\hbar)^s}.$$

Să introducem notația

$$I = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\sum p_i q_i\right)\exp(-\beta\hat{H})\,\exp\left(\frac{i}{\hbar}\sum p_i q_i\right). \tag{33.2}$$

Elementele de matrice care ne interesează se obțin integrînd după toate coordonatele

$$(e^{-\beta\hat{H}})_{pp} = \frac{1}{V^N}\int I\,\mathrm{d}q. \tag{33.3}$$

Suma statistică căutată se obține din această mărime integrînd și după impulsuri.

Astfel, ceea ce trebuie să facem este să integrăm I pe spațiul fazelor, mai exact, pe acele regiuni din spațiul fazelor care corespund stărilor fizic distincte ale corpului, așa cum s-a explicat în § 31; ca și acolo, vom nota aceasta cu un accent la integrală

$$Z \equiv \sum_n e^{-\beta E_n} = \int' I\,\mathrm{d}\Gamma. \tag{33.4}$$

Să calculăm mai întîi mărimea I folosind următoarea metodă. Construim derivata

$$\frac{\partial I}{\partial \beta} = -\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\sum p_i q_i\right)\widehat{H}\exp\left(\frac{i}{\hbar}\sum p_i q_i\right) I$$

(operatorul $\widehat{H}$ acționează asupra tuturor factorilor așezați la dreapta sa). Membrul drept al expresiei de mai sus poate fi transformat folosind forma concretă a hamiltonianului corpului

$$\widehat{H} = \sum_i \frac{\widehat{p_i^2}}{2m_i} + U = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{1}{m_i}\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + U \tag{33.5}$$

unde $U = U(q_1, q_2, \ldots, q_s)$ este energia potențială de interacție a particulelor corpului. Cu ajutorul lui (33.5) obținem, după calcule simple, următoarea ecuație pentru I

$$\frac{\partial I}{\partial \beta} = -E(p, q)I + \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i}\left(\frac{2i}{\hbar} p_i \frac{\partial I}{\partial q_i} + \frac{\partial^2 I}{\partial q_i^2}\right)$$

unde

$$E(p, q) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U \tag{33.6}$$

este expresia clasică obișnuită pentru energia corpului.

Această ecuație trebuie rezolvată cu condiția la limită evidentă: $I = 1$ pentru $\beta = 0$. Substituția

$$I = e^{-\beta E(p, q)}\chi \tag{33.7}$$

o aduce la forma

$$\frac{\partial \chi}{\partial \beta} = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i}\left[-\frac{2i\beta p_i}{\hbar}\frac{\partial U}{\partial q_i}\chi + \frac{2ip_i}{\hbar}\frac{\partial \chi}{\partial q_i} - \beta\chi\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} + \beta^2\chi\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2 - 2\beta\frac{\partial \chi}{\partial q_i}\frac{\partial U}{\partial q_i} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial q_i^2}\right] \tag{33.8}$$

cu condiția la limită $\chi = 1$ pentru $\beta = 0$.

Avînd în vedere că dorim o dezvoltare după puterile lui $\hbar$, rezolvăm ecuația (33.8) prin metoda aproximațiilor succesive

$$\chi = 1 + \hbar\chi_1 + \hbar^2\chi_2 + \ldots \tag{33.9}$$

unde $\chi_1 = 0$, $\chi_2 = 0, \ldots$ pentru $\beta = 0$. Înlocuind această dezvoltare în ecuația (33.8) și identificînd coeficienții acelorași puteri ale lui $\hbar$, obținem ecuațiile

$$\frac{\partial \chi_1}{\partial \beta} = -i\beta\sum_i \frac{p_i}{m_i}\frac{\partial U}{\partial q_i},$$

$$\frac{\partial \chi_2}{\partial \beta} = \sum_i \frac{1}{2m_i}\left[-2i\beta p_i \frac{\partial U}{\partial q_i}\chi_1 + 2ip_i\frac{\partial \chi_1}{\partial q_i} - \beta\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} + \beta^2\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2\right].$$

BCU IAȘI / CONTROL UNIVERSITY LIBRARY

Din prima ecuație se obține χ_1, iar apoi din a doua se obține χ_2. După un calcul simplu rezultă

$$\chi_1 = -\frac{i\beta^2}{2}\sum_i \frac{p_i}{m_i}\frac{\partial U}{\partial q_i}$$

$$\chi_2 = -\frac{\beta^4}{8}\left(\sum_i \frac{p_i}{m_i}\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2 + \frac{\beta^3}{6}\sum_i\sum_k \frac{p_i}{m_i}\frac{p_k}{m_k}\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k} + \\ + \frac{\beta^3}{6}\sum_i \frac{1}{m_i}\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2 - \frac{\beta^2}{4}\sum_i \frac{1}{m_i}\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}. \qquad (33.10)$$

Suma statistică căutată (33.4) este egală cu integrala

$$Z = \int' (1+\hbar\chi_1+\hbar^2\chi_2)e^{-\beta E(p,q)}\,d\Gamma. \qquad (33.11)$$

Se vede ușor că termenul de ordinul întîi în $\hbar$ din această integrală se anulează. Într-adevăr, în acest termen integrandul este o funcție impară de impulsuri [$E(p, q)$) este pătratică în impulsuri, iar χ_1 conform cu (33.10) este o funcție liniară în p_i) și, din acest motiv, la integrarea după impulsuri, integrala ne dă zero. În acest fel, putem scrie (33.11) sub forma

$$Z = (1+\hbar^2 <\chi_2>) \int' e^{-\beta E(p,q)}\,d\Gamma$$

unde am introdus mărimea $\langle\chi_2\rangle$, medie efectuată cu ajutorul distribuției Gibbs clasice

$$\langle\chi_2\rangle = \frac{\int'\chi_2 e^{-\beta E(p,q)}d\Gamma}{\int' e^{-\beta E(p,q)}d\Gamma}.$$

Înlocuind această expresie pentru suma statistică în formula (31.3), obținem pentru energia liberă

$$F = F_{cl} - \frac{1}{\beta}\ln(1+\hbar^2\langle\chi_2\rangle)$$

sau, cu aceeași precizie,

$$F = F_{cl} - \frac{\hbar^2}{\beta}\langle\chi_2\rangle \qquad (33.12)$$

unde F_{cl} este energia liberă în statistica clasică [formula (31.5)].

Astfel, corecția următoare după termenul clasic în energia liberă este un termen proporțional cu $\hbar^2$. Acest rezultat nu este întîmplător. În ecuația (33.8), pe care am rezolvat-o prin metoda aproximațiilor succesive, constanta cuantică intră numai sub forma $i\hbar$; de aceea, și dezvoltarea respectivă este o dezvoltare după puterile lui $i\hbar$. În energia liberă, însă, care este o mărime reală, pot intra numai puterile reale ale lui $i\hbar$. Din acest motiv, energia liberă (fără considerarea efectelor de schimb) trebuie să conțină numai puteri pare ale lui $\hbar$.

Acum nu ne-a rămas de calculat decît valoarea medie $\langle\chi_2\rangle$. În § 29 am văzut că în statistica clasică distribuțiile de probabilitate după impulsuri și coordonate sînt independente. De aceea, medierea după impulsuri și după coordonate se poate face separat.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARY LIBRARY

Valoarea medie a produsului a două impulsuri diferite este, evident zero. Valoarea medie a pătratului p_i^2 este egală cu m_i/β. Astfel putem scrie că

$$\langle p_i p_k \rangle = \frac{m_i}{\beta} \delta_{ik}$$

unde $\delta_{ik}=1$ pentru $i=k$ și 0 pentru $i \neq k$. Efectuînd cu ajutorul acestei formule medierea după impulsuri, obținem

$$\langle \chi_2 \rangle = \frac{\beta^3}{24} \sum_i \frac{1}{m_i} \left\langle \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 \right\rangle - \frac{\beta^2}{12} \sum_i \frac{1}{m_i} \left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} \right\rangle \qquad (33.13)$$

Ambii termeni din această formulă pot fi reuniți în unul singur, aceasta datorită faptului că mediile care apar sînt legate prin relația

$$\left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} \right\rangle = \beta \left\langle \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 \right\rangle. \qquad (33.14)$$

De justețea acestei egalități ne putem convinge observînd că

$$\int \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} e^{-\beta U} dq_i = \frac{\partial U}{\partial q_i} e^{-\beta U} \Big| + \beta \int \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 e^{-\beta U} dq.$$

Primul termen din partea dreaptă al acestei expresii reprezintă efectele de suprafață; avînd în vedere că sistemul este macroscopic, acest termen poate fi total neglijat în comparație cu al doilea termen, care ne dă efectele de volum.

Înlocuind expresia astfel obținută pentru $<\chi_2>$ în formula (33.12) și scriind în loc de β mărimea $1/T$, găsim în sfîrșit pentru energia liberă

$$F = F_{cl} + \frac{\hbar^2}{24T^2} \sum_i \frac{1}{m_i} \left\langle \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 \right\rangle. \qquad (33.15)$$

Din această formulă observăm că termenul corectiv față de cel clasic este întotdeauna pozitiv și este determinat de media pătratului forțelor care acționează asupra particulelor. Această corecție scade cu creșterea masei particulelor și cu creșterea temperaturii.

Conform celor spuse mai sus, termenul următor al dezvoltării făcute aici ar fi de ordinul patru. Aceasta ne permite să calculăm într-un mod independent termenul de ordinul $\hbar^3$, care apare în energia liberă ca urmare a restricțiilor de sumare după impulsuri, datorită efectelor cuantice legate de identitatea particulelor. Acest termen coincide formal cu termenul corectiv care apare într-un calcul similar pentru un gaz perfect și este dat de formula (56.14)

$$F^{(3)} = \pm \frac{\pi^{3/2}}{2g} \frac{N^2 \hbar^3}{V T^{1/2} m^{3/2}} \qquad (33.16)$$

(pentru un corp format din N particule identice). Semnul superior (+) se referă la statistica Fermi, iar cel inferior (—) la statistica Bose; g este factorul de degenerare total datorit spinului electronic și nuclear.

Formulele obținute ne permit de asemenea să scriem termenii de corecție care apar în funcțiile de distribuție pentru coordonatele și impulsurile ato-

milor corpului. Conform rezultatelor generale obținute în § 5, distribuția de probabilitate a impulsurilor se obține prin integrarea lui I după dq [v. (5.10)]

$$dw_p = \text{const. } dp \int I\, dq.$$

Termenul $\chi_1 e^{-E(p,q)}$ din I conține o derivată totală după coordonate și, prin integrare după acestea, dă o mărime care reprezintă efectele de suprafață și poate fi neglijată. În acest fel, avem

$$dw_p = \text{const. } \exp\left(-\beta \sum \frac{p_i^2}{2m_i}\right) dp \int (1+\hbar^2\chi_2) e^{-\beta U} dq.$$

Termenii al treilea și al patrulea din expresia (33.10) pentru χ_2, ca rezultat al integrării după coordonate, dau o mică corecție constantă (nu depinde de impulsuri) și care, în aceeași aproximație, poate fi neglijată. Introducînd în coeficientul constant și factorul $\int e^{-\beta U} dq$, obținem

$$dw_p = \text{const. } \exp\left(-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i}\right)\left[1 - \hbar^2 \frac{\beta^4}{8} \sum_{i,k} \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \left\langle \frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_k} \right\rangle + \right.$$
$$\left. + \hbar^2 \frac{\beta^3}{6} \sum_{i,k} \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k} \right\rangle\right] dp.$$

Mediile care apar în această formulă sînt legate prin relația

$$\left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k} \right\rangle = \beta \left\langle \frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_k} \right\rangle$$

(analog cu (33.14)). De aceea avem

$$dw_p = \text{const. } \exp\left(-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i}\right)\left[1 + \frac{\hbar^2\beta^4}{24} \sum \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \left\langle \frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_k} \right\rangle\right] dp. \quad (33.17)$$

Această expresie este bine să fie scrisă sub următoarea formă finală

$$dw_p = \text{const. } \exp\left\{-\frac{1}{T}\left[\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} - \frac{\hbar^2}{24T^3} \sum_{i,k} \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \left\langle \frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_k} \right\rangle\right]\right\} dp \quad (33.18)$$

înlocuind, cu aceeași precizie, termenii din paranteza dreaptă din (33.17) cu expresia lor exponențială.

În acest fel se observă că termenul de corecție la funcția clasică de distribuție după impulsuri se reduce la aceea că la exponentul energiei cinetice se adaugă o expresie biliniară în impulsuri, cu coeficienți care depind de legea de interacție a particulelor corpului.

Dacă vrem să obținem distribuția de probabilitate pentru o componentă oarecare a impulsului p_i, trebuie să integrăm (33.17) pe toate celelalte impulsuri. Cînd facem această integrare, toți termenii care conțin p_k^2 $(k \neq i)$, dau astfel de termeni constanți, care pot fi neglijați în raport cu unitatea, iar termenii care conțin produse de impulsuri dau zero. Ca rezultat găsim, trecînd din nou la forma exponențială,

$$dw_{p_i} = \text{const. } \exp\left\{-\frac{p_i^2}{2m_i T}\left[1 - \frac{\hbar^2}{12T^3 m_i} \left\langle \left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2 \right\rangle\right]\right\} dp_i. \quad (33.19)$$

Vedem astfel că distribuția obținută se deosebește de cea maxwelliană numai prin înlocuirea temperaturii reale T printr-o „temperatură efectivă" mult mai mare

$$T_{ef}=T+\frac{\hbar^2}{12m_iT^2}\left\langle\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2\right\rangle$$

Pe o cale absolut analogă se poate calcula funcția de distribuție corectată pentru coordonate. Ea se obține prin integrarea lui I după impulsuri

$$dw_q=\text{const. } dq\int I\,dp.$$

Același tip de calcule care ne-au dus la obținerea expresiei (33.13) ne permit să ajungem la următorul rezultat

$$dw_q=\text{const. exp}\left\{-\frac{1}{T}\left[U-\frac{\hbar^2}{24T^2}\sum_i\frac{1}{m_i}\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2+\frac{\hbar^2}{12T}\sum_i\frac{1}{m_i}\frac{\partial^2U}{\partial q_i^2}\right]\right\}dq. \quad (33.20)$$

§ 34. Distribuția Gibbs pentru corpuri în rotație

Problema relațiilor termodinamice pentru corpurile în rotație a fost deja studiată în § 26. Să explicăm acum cum poate fi formulată distribuția Gibbs pentru corpurile în rotație; prin aceasta vom avea un studiu complet al proprietăților lor statistice. În ceea ce privește mișcarea de translație ca întreg a corpurilor, pe baza principiului relativității al lui Galilei și cum deja s-a subliniat în § 26, aceasta influențează nesemnificativ proprietățile statistice și, de aceea, nu necesită un studiu aparte.

În sistemul de coordonate care se rotește o dată cu corpul, este valabilă distribuția Gibbs obișnuită; în fizica statistică clasică

$$\rho=(2\pi\hbar)^{-s}\exp\left[\frac{F'-E'(p,q)}{T}\right] \quad (34.1)$$

unde $E'(p, q)$ este energia corpului în acest sistem, ca funcție de coordonatele și impulsurile particulelor sale, iar F' este energia liberă în același sistem de referință (care, desigur, nu coincide cu energia liberă a corpului în repaus!). Energia $E'(p, q)$ este legată de energia $E(p, q)$ în sistemul fix prin relația

$$E'(p, q)=E(p, q)-\Omega\mathbf{M}(p, q), \quad (34.2)$$

unde Ω este viteza unghiulară de rotație, iar $\mathbf{M}(p, q)$ momentul cinetic al corpului (v. § 26). Înlocuind (34.2) în (34.1) găsim distribuția Gibbs pentru corpul în rotație sub forma[1]

$$\rho=(2\pi\hbar)^{-s}\exp\left[\frac{F'-E(p, q)+\Omega\mathbf{M}(p, q)}{T}\right]. \quad (34.3)$$

În statistica clasică distribuția Gibbs pentru corpul în rotație se poate pune și sub altă formă. Pentru aceasta folosim expresia următoare pentru energia corpului în sistemul de coordonate rotitor

$$E'=\sum\frac{mv'^2}{2}-\frac{1}{2}\sum m[\Omega\mathbf{r}]^2+U \quad (34.4)$$

[1] Distribuția (34.3), ca și distribuția Gibbs obișnuită, se află în deplină concordanță cu rezultatul obținut deja în § 4, unde ne-am bazat pe teorema Liouville (formula (4.2)): logaritmul funcției de distribuție este o funcție liniară de energia și momentul cinetic ale corpului.

unde v′ este viteza particulelor în raport cu sistemul de coordonate care se rotește, iar r este raza vectoare a acestora (v. vol. I, § 39). Notînd cu

$$E_0(\mathrm{v}', \mathrm{r}) = \sum \frac{mv'^2}{2} + U \tag{34.5}$$

partea energiei care nu depinde de Ω, obținem distribuția Gibbs sub forma

$$\rho = (2\pi\hbar)^{-s} \exp\left\{\frac{1}{T}\left[F' - E_0(\mathrm{v}', \mathrm{r}) + \frac{1}{2}\sum m[\Omega\mathrm{r}]^2\right)\right\}.$$

Funcția ρ determină probabilitatea raportată la elementul de volum din spațiul fazelor: $dx_1\, dy_1\, dz_1 \ldots dp'_{1x}\, dp'_{1y}\, dp'_{1z} \ldots$, unde $\mathbf{p}' = m\mathbf{v}' + m\Omega \times \mathbf{r}$ este impulsul particulelor corpului (v. vol. I, § 39). Deoarece la calculul diferențialelor impulsurilor, coordonatele trebuie considerate constante, avem $d\mathbf{p}' = m\, d\mathbf{v}'$ și putem scrie distribuția de probabilitate, exprimată prin coordonatele și vitezele particulelor,

$$dw = C \exp\left\{\frac{F'}{T} - \frac{1}{T}\left[E_0(\mathrm{v}', \mathrm{r}) - \sum \frac{m}{2}[\Omega\mathrm{r}]^2\right\} \times \right.$$

$$\times dx_1\, dy_1\, dz_1 \ldots dv'_{1x}\, dv'_{1y}\, dv'_{1z} \ldots \tag{34.6}$$

unde prin constanta C am notat pentru prescurtare factorul $(2\pi\hbar)^{-s}$ înmulțit cu produsul maselor particulelor, care apare atunci cînd trecem de la diferențialele impulsurilor la cele ale vitezelor.

Pentru un corp în repaus am avea

$$dw = Ce^{\frac{F - E_0(\mathrm{v}, \mathrm{r})}{T}} dx_1\, dy_1\, dz_1 \ldots dv_{1x}\, dv_{1y}\, dv_{1z} \ldots \tag{34.7}$$

cu $E_0(\mathrm{v}, \mathrm{r})$ dat tot de (34.5), dar ca funcție de viteze în sistemul de coordonate fix. În acest fel, observăm că distribuția Gibbs după coordonate și viteze pentru corpul în rotație se deosebește de distribuția respectivă pentru corpul în repaus numai prin energia potențială suplimentară, egală cu

$$-\frac{1}{2}\Sigma m[\Omega\mathrm{r}]^2.$$

Cu alte cuvinte, pentru proprietățile statistice ale corpului, rotația este echivalentă cu un anumit cîmp extern, care corespunde forțelor centrifuge. Forțele Coriolis nu influențează aceste proprietăți.

Este necesar, totuși, să subliniem că acest rezultat se referă numai la statistica clasică. În cazul cuantic, pentru corpul în rotație este valabilă expresia

$$\hat{w} = \exp\left(\frac{F' - \hat{H} + \Omega\hat{\mathrm{M}}}{T}\right) \tag{34.8}$$

pentru operatorul statistic și care este analogă expresiei (34.3). Formal, acest operator poate fi adus la o formă analogă cu (34.6), iar prin v′ să înțelegem operatorii $\hat{\mathbf{v}}' = \hat{\mathbf{p}}'/m - \Omega \times \mathbf{r}$. Totuși, componentele acestui operator nu comută una cu alta așa cum se întîmplă cu componentele lui v în sistemul de coordonate fix; de aceea, operatorii statistici care corespund expresiilor (34.6) și (34.7), în general vorbind, vor diferi unul de altul, chiar în absența energiei centrifuge în unul din ei.

§ 35. Distribuția Gibbs pentru un număr variabil de particule

Pînă aici am presupus tacit că numărul de particule din corp este o anumită mărime constantă dată. Procedînd în acest mod noi am ignorat în mod deliberat faptul că, în realitate, între diferitele subsisteme poate avea loc un schimb de particule. Cu alte cuvinte, numărul de particule N din subsistem este lăsat să fluctueze în jurul valorii lui medii. Pentru a formula exact ce înțelegem aici prin număr de particule, definim un subsistem ca o parte a unui sistem închis într-un volum determinat; atunci prin N vom înțelege numărul de particule care se găsesc în acel volum[1].

În acest fel apare problema generalizării distribuției Gibbs pentru un corp cu număr variabil de particule. Vom scrie aici formulele pentru un corp format din particule identice; generalizarea la cazul sistemelor formate din particule diferite este evidentă (§ 85).

Funcția de distribuție depinde acum nu numai de energia stării cuantice, ci și de numărul de particule N din corp și, mai mult, chiar nivelele de energie E_{nN} sînt diferite pentru diferiți N (din acest motiv apare indicele N). Probabilitatea ca corpul să conțină N particule și, în același timp, să se afle în starea cuantică n o notăm cu w_{nN}.

Forma acestei funcții se poate obține exact în același mod cum a fost obținută funcția w_n în § 28. Diferența constă numai în aceea că entropia mediului va fi acum funcție nu numai de energia lui E', dar și de numărul de particule N', care se află în el: $S'=S'(E', N')$. Scriind $E'=E^{(0)}-E_{0N}$ și $N'=N^{(0)}-N$ (N fiind numărul de particule din corp, $N^{(0)}$ numărul total de particule din sistemul izolat, număr care este mare față de N), vom avea, conform cu (28.2),

$$w_{nN}=\text{const.}\exp\{S'(E^{(0)}-E_{nN},\ N^{(0)}-N)\}$$

(mărimea $\Delta E'$, ca și în § 28, o considerăm constantă).

Mai departe, dezvoltăm S' în serie după puterile lui E_{nN} și N, limitîndu-ne din nou la termenii liniari. Din egalitatea (24.5) scrisă sub forma

$$dS=\frac{dE}{T}+\frac{P}{T}dV-\frac{\mu}{T}dN$$

rezultă că

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}=\frac{1}{T},\quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}=-\frac{\mu}{T}.$$

De aceea

$$S'(E^{(0)}-E_{nN},\ N^{(0)}-N)\approx S'(E^{(0)},\ N^{(0)})-\frac{E_{nN}}{T}+\frac{\mu N}{T}$$

iar potențialul chimic μ (ca și temperatura) al corpului și al mediului coincid în virtutea condiției de echilibru termic.

În acest fel, obținem pentru funcția de distribuție, expresia următoare

$$w_{nN}=A\exp\left(\frac{\mu N-E_{nN}}{T}\right). \tag{35.1}$$

[1] Deja cînd am dedus distribuția Gibbs în § 28 am considerat subsisteme exact în acest sens; cînd se trece de la formula (28.2) la (28.3) se diferențiază entropia presupunînd volumul corpului (și deci și al mediului) constant.

Constanta de normare A poate fi exprimată prin mărimi termodinamice exact la fel cum s-a făcut în § 31. Să calculăm entropia corpului

$$S=-\langle \ln w_{nN}\rangle =-\ln A-\frac{\mu \bar{N}}{T}+\frac{\bar{E}}{T}$$

de unde

$$T\ln A=\bar{E}-TS-\mu \bar{N}.$$

Dar $E-TS=F$, iar diferența $F-\mu\bar{N}$ este potențialul termodinamic Ω. În acest fel, $T\ln A=\Omega$ și putem scrie (35.1) sub forma

$$w_{nN}=\exp\left(\frac{\Omega+\mu N-E_{nN}}{T}\right). \tag{35.2}$$

Aceasta este formula finală care ne dă distribuția Gibbs cu număr variabil de particule[1].

Condiția de normare pentru distribuția (35.2) cere ca rezultatul sumării lui w_{nN}, prima dată pe toate stările cuantice (cu N dat) și apoi pe toate valorile lui N, să fie egal cu unitatea

$$\sum_N \sum_n w_{nN}=e^{\Omega/T}\sum_N \left(e^{\mu N/T}\sum_n e^{-E_{nN}/T}\right)=1.$$

De aici obținem pentru potențialul termodinamic Ω următoarea expresie

$$\Omega=-T\ln\sum_N\left[e^{\mu N/T}\sum_n e^{-E_{nN}/T}\right] \tag{35.3}$$

Această formulă, împreună cu formula (31.3), poate fi folosită la calculul mărimilor termodinamice ale unor corpuri concrete. Formula (31.3) ne dă energia liberă a corpului în funcție de T, V și N, iar (35.3) ne dă potențialul Ω ca funcție de T, V și μ.

În fizica statistică clasică scriem distribuția de probabilitate sub forma

$$dw_N=\rho_N\, dp^{(N)}dq^{(N)}$$

unde

$$\rho_N=(2\pi\hbar)^{-s}\exp\left[\frac{\Omega+\mu N-E_N(p,q)}{T}\right]. \tag{35.4}$$

Variabila N o scriem ca un indice la funcția de distribuție; cu același indice apare și elementul de volum al spațiului fazelor, subliniind faptul că fiecărei valori a lui N îi corespunde propriul său spațiu al fazelor (cu numărul de dimensiuni $2s$, determinat de numărul gradelor de libertate). Formula pentru Ω se va scrie respectiv sub forma

$$\Omega=-T\ln\left\{\sum_N e^{\mu N/T}\int' e^{-E_N(p,q)/T}\,d\Gamma_N\right\}. \tag{35.5}$$

În sfîrșit, să spunem cîteva cuvinte despre legătura care există între distribuția Gibbs pentru număr variabil de particule (35.2) și distribuția inițială (31.1). Mai întîi de toate este clar că pentru determinarea tuturor proprietăților statistice ale corpului, în afară de fluctuația numărului total de particule din el, ambele distribuții sînt complet echivalente. Dacă neglijăm fluctuația numărului de particule N, obținem $\Omega+\mu N=F$ și distribuția (35.2) coincide în întregime cu (31.1).

[1] Această distribuție se numește cîteodată *distribuție macrocanonică*.

Legătura între distribuțiile (31.1) și (35.2) este asemănătoare, într-un anumit sens, cu relația existentă între distribuțiile microcanonică și canonică. Descrierea subsistemului cu ajutorul distribuției microcanonice este echivalentă cu neglijarea fluctuațiilor energiei sale totale; distribuția canonică însă, în forma ei obișnuită (31.1) ia în considerație aceste fluctuații. În același timp, ultima nu ia în considerație fluctuația numărului de particule; se poate spune că ea este „microcanonică în raport cu numărul de particule". Distribuția (35.2) este „canonică" atît în raport cu energia, cît și cu numărul de particule.

Astfel, toate cele trei distribuții — microcanonică, canonică și macrocanonică — sînt aplicabile, în principiu, pentru determinarea proprietăților termodinamice ale corpului. Diferența, din acest punct de vedere, este dictată numai de comoditatea matematică a calculului concret. De fapt, distribuția microcanonică este cea mai dificil de folosit și, din acest motiv, nu prea se utilizează în practică. Cea mai comodă, de obicei, este distribuția Gibbs cu număr variabil de particule.

§ 36. Deducerea relațiilor termodinamice din distribuția Gibbs

Distribuția Gibbs joacă un rol fundamental în întreaga fizică statistică și, din acest motiv, vom da aici o altă metodă pentru obținerea ei. Această distribuție a fost de fapt obținută în §§ 4 și 6 pornind de la teorema Liouville. Am văzut că aplicarea teoremei Liouville (împreună cu ipoteza multiplicativității funcțiilor de distribuție ale subsistemelor) ne permite să tragem concluzia că logaritmul funcției de distribuție a subsistemului trebuie să fie o funcție liniară de energia acestuia

$$\ln w_n = \alpha + \beta E_n \tag{36.1}$$

iar coeficienții β sînt aceiași pentru toate subsistemele unui sistem izolat dat (v. 6.4); pentru sistemul clasic relația analogă este dată de (4.5). De aici

$$w_n = \exp(\alpha + \beta E_n);$$

dacă introducem pur formal notația $\beta = -1/T$, $\alpha = F/T$, atunci această expresie coincide ca formă cu distribuția Gibbs (31.1). Rămîne să arătăm că pornind de la distribuția Gibbs, adică de la considerații pur statistice, se pot obține relațiile termodinamice fundamentale.

Am văzut deja că mărimea β (și deci și T) trebuie să fie aceeași pentru toate părțile sistemului care se află în echilibru. Mai departe, este evident că trebuie să avem $\beta < 0$, adică $T > 0$; în caz contrar suma de normare Σw_n va diverge sigur (deoarece datorită prezenței termenului de energie cinetică a particulelor, energia E_n poate lua orice valoare oricît de mare). Toate aceste proprietăți coincid cu proprietățile fundamentale ale temperaturii termodinamice.

Pentru a deduce relația cantitativă trebuie să pornim de la condiția de normare

$$\sum_n e^{\frac{F-E_n}{T}} = 1.$$

Să diferențiem această egalitate considerînd că partea stîngă este funcție de T și de anumiți parametri $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$, ce caracterizează condițiile externe în care se află corpul studiat, acești parametri pot fi, de exemplu, cei care determină forma și dimensiunile volumului ocupat de corp. Nivelele de energie E_n depind de valorile $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$, ca parametri.

Diferențiind, vom avea

$$\sum_n \frac{w_n}{T}\left[dF - \frac{\partial E_n}{d\lambda}d\lambda - \frac{F-E_n}{T}dT\right]=0$$

(pentru simplificare nu vom discuta aici decît cazul unui singur parametru λ). De aici

$$dF\sum_n w_n = d\lambda\sum_n w_n\frac{\partial E_n}{\partial\lambda} + \frac{dT}{T}\left(F-\sum_n w_n E_n\right).$$

În partea stîngă a egalității avem $\Sigma w_n = 1$, iar în dreapta

$$\sum_n w_n E_n = \bar{E}, \quad \sum_n w_n\frac{\partial E_n}{\partial\lambda} = \overline{\frac{\partial E_n}{\partial\lambda}}.$$

Avînd în vedere că $F-E=-TS$ și că[1]

$$\overline{\frac{\partial E_n}{\partial\lambda}} = \overline{\frac{\partial\widehat{H}}{\partial\lambda}} \tag{36.2}$$

obținem în sfîrșit

$$dF = -S\,dT + \overline{\frac{\partial\widehat{H}}{\partial\lambda}}d\lambda.$$

Aceasta este forma generală a diferențialei energiei libere.

În același fel poate fi obținută distribuția Gibbs cu număr variabil de particule. Dacă privim numărul de particule ca o variabilă dinamică, atunci este clar că aceasta trebuie să fie (pentru un sistem închis) o integrală a mișcării și, de fapt, o integrală aditivă a mișcării. De aceea, trebuie să avem

$$\ln w_{nN} = \alpha + \beta E_n + \gamma N \tag{36.3}$$

unde γ, ca și β, trebuie să fie aceeași pentru toate părțile sistemului în echilibru. Punînd

$$\alpha = \frac{\Omega}{T}, \quad \beta = -\frac{1}{T}, \quad \gamma = \frac{\mu}{T}$$

obținem distribuția (35.2), după care, exact prin aceleași metode ca și mai sus, se poate obține o expresie pentru diferențiala potențialului Ω.

---

[1] Dacă hamiltonianul $\widehat{H}$ (și totodată și nivelele de energie E_n) depinde de un anumit parametru λ, atunci

$$\frac{\partial E_n}{\partial\lambda} = \left(\frac{\partial\widehat{H}}{\partial\lambda}\right)_{nn}$$

[v. vol. III, (11, 15)], de unde prin mediere statistică se obține formula (36.2).

CAPITOLUL IV

GAZUL IDEAL

§ 37. Distribuția Boltzmann

Unul din cele mai importante sisteme de studiu ale fizicii statistice este așa-numitul *gaz ideal*. Sub această denumire se înțelege gazul în care interacția între particule (molecule) este suficient de mică încît poate fi neglijată. Fizic, această situație se poate realiza fie prin faptul că interacția dintre particule este mică oricare ar fi distanța dintre acestea, fie prin aceea că gazul este suficient de rarefiat. În ultimul caz, și care este cel mai important, moleculele se găsesc aproape tot timpul la distanțe mari una de alta, distanțe la care forțele de interacție sînt suficient de mici.

Lipsa interacției între molecule ne permite să reducem problema de mecanică cuantică de determinare a nivelelor de energie E_n, ale gazului ca întreg, la problema determinării nivelelor de energie ale unei singure molecule. Aceste nivele le vom nota prin ε_k, unde indicele k simbolizează setul de numere cuantice care determină starea moleculei. În acest caz, energia E_n se scrie ca o sumă de termeni, fiecare reprezentînd energia unei molecule.

Trebuie avut în vedere că, chiar atunci cînd interacția dinamică directă între molecule lipsește, în mecanica cuantică există o influență reciprocă între particulele care se află în aceeași stare cuantică (așa-numitele efecte de schimb).

Astfel, dacă particulele se supun statisticii Fermi, această influență se manifestă prin aceea că în fiecare stare cuantică nu se poate găsi simultan mai mult de o singură particulă[1]; o influență analogă, însă acționînd într-un mod diferit, are loc și pentru particulele care se supun statisticii Bose.

Notăm cu n_k numărul de particule din gaz care se află în starea cuantică k; numărul n_k se numește *număr de ocupare* a diferitelor stări cuantice. Ne punem acum problema calculului valorilor medii $\bar{n}_k$ ale acestor numere,

[1] Subliniem că atunci cînd vorbim despre starea cuantică a unei particule izolate, trebuie să înțelegem întotdeauna stări complet determinate prin ansamblul valorilor tuturor numerelor cuantice (incluzînd și orientarea momentului cinetic propriu — spinul — dacă acesta există). Stările nu trebuie confundate cu nivelele de energie, deoarece unui nivel de energie îi pot corespunde mai multe stări cuantice diferite (dacă nivelul este degenerat).

examinînd prima dată mai în amănunt cazul extrem de important cînd toate numerele

$$\bar{n}_k \ll 1. \tag{37.1}$$

Fizic, acest caz corespunde gazului suficient de rarefiat. Mai departe vom stabili un criteriu pentru ca această condiție să fie satisfăcută, însă chiar de pe acum putem menționa că ea este satisfăcută pentru toate gazele moleculare sau atomice obișnuite. Condiția nu va fi îndeplinită la densități care sînt atît de mari încît corpul nu mai poate fi considerat un gaz ideal.

Condiția $\bar{n}_k \ll 1$ pentru numerele medii de ocupare înseamnă de fapt că, în orice moment, în fiecare stare cuantică nu poate exista mai mult de o particulă. În aceste condiții este clar că putem neglija nu numai forțele de interacție directă între particule, ci chiar și efectele cuantice menționate mai sus. Această circumstanță ne permite să aplicăm distribuția Gibbs fiecărei molecule în parte.

Într-adevăr, distribuția Gibbs a fost introdusă de noi pentru corpuri relativ mici, care rămîneau totodată părți macroscopice ale unui sistem mai mare, ce era izolat. Faptul că aceste corpuri erau macroscopice ne-a permis să le considerăm ca fiind cvasiizolate, adică să neglijăm, într-un anumit sens, interacția lor cu celelalte părți ale sistemului. În cazul considerat aceste părți sînt chiar moleculele gazului, deși ele nu sînt în mod sigur corpuri macroscopice.

Aplicînd formula distribuției Gibbs moleculelor gazului putem afirma că probabilitatea ca o moleculă să fie în starea k și, de aici, și numărul mediu $\bar{n}_k$ de molecule din această stare, sînt proporționale cu $\exp(-\varepsilon_k/T)$:

$$\bar{n}_k = ae^{-\varepsilon_k/T} \tag{37.2}$$

unde constanta a se determină din condiția de normare

$$\sum_k \bar{n}_k = N \tag{37.3}$$

(N fiind numărul total de particule din gaz). Distribuția moleculelor gazului ideal pe diferite stări (și care este dată de formula (37.2)) se numește *distribuție Boltzmann* (ea a fost descoperită de Boltzmann pentru fizica statistică clasică în anul 1877).

Coeficientul constant din (37.2) poate fi exprimat prin mărimile termodinamice ale gazului. Din acest motiv vom da aici încă o deducere a acestei formule, deducere bazată pe aplicarea distribuției Gibbs tuturor particulelor gazului care se află într-o stare cuantică dată. Putem face aceasta (chiar dacă numerele n_k nu sînt mici) deoarece nu există nici o interacție directă între aceste particule și toate celelalte particule (afirmație adevărată pentru orice gaz ideal), iar efectele cuantice de schimb au loc numai între particule care se află în aceeași stare. Punînd în formula generală a distribuției Gibbs cu număr variabil de particule (35.2), $E = n_k\varepsilon_k$, $N = n_k$ și atribuind indicele k mărimii Ω, obținem distribuția de probabilitate a diferitelor valori ale lui n_k sub forma

$$w_{n_k} = \exp\left[\frac{\Omega_k + n_k(\mu - \varepsilon_k)}{T}\right]. \tag{37.4}$$

În particular, $w_0 = \exp(\Omega_k/T)$ este probabilitatea ca să nu avem nici o particulă în starea dată. În cazul care ne interesează aici pe noi, cînd $n_k \ll 1$,

probabilitatea w_0 este apropiată de unitate; de aceea, în expresia lui w_1 pentru probabilitatea ca să existe o particulă în starea k putem pune, neglijînd termeni mici de ordin superior, $\exp(\Omega_k/T)=1$. În acest caz

$$w_1 = e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{T}}.$$

În ceea ce privește probabilitățile valorilor lui $n_k>1$, cu aceeași aproximație ele trebuie luate egale cu zero. De aceea,

$$\bar{n}_k = \sum_{n_k} w_{n_k} n_k = w_1 \cdot 1$$

și obținem distribuția Boltzmann sub forma

$$\bar{n}_k = \exp\left(\frac{\mu-\varepsilon_k}{T}\right). \tag{37.5}$$

În acest fel, coeficientul din formula (37.2) se exprimă prin potențialul chimic al gazului.

§ 38. Distribuția Boltzmann în statistica clasică

Dacă mișcarea moleculelor gazului (și a atomilor componenți) se supune mecanicii clasice, putem introduce în locul distribuției pe stările cuantice, o distribuție a moleculelor în spațiul fazelor, adică după impulsuri și după coordonate. Fie dN numărul mediu de molecule, „închise" în elementul de volum din spațiul fazelor pentru o moleculă $dp\,dq = dp_1 \ldots dp_r\ dq_1 \ldots dq_r$ (r fiind numărul gradelor de libertate ale moleculei). Să scriem acest număr sub forma

$$dN = n(p, q)\,d\tau,\quad d\tau = \frac{dp\,dq}{(2\pi\hbar)^r} \tag{38.1}$$

și să numim $n(p, q)$ densitatea în spațiul fazelor [deși $d\tau$ se deosebește prin factorul $(2\pi\hbar)^{-r}$ de elementul de volum al spațiului fazelor]. Vom obține atunci în locul lui (37.5)

$$n(p, q) = \exp\left(\frac{\mu-\varepsilon(p, q)}{T}\right) \tag{38.2}$$

unde $\varepsilon(p, q)$ este energia moleculei ca funcție de coordonatele și impulsurile atomilor.

Totuși, de obicei, nu întreaga mișcare a moleculei este cvasiclasică, ci numai mișcarea corespunzătoare unei părți a gradelor ei de libertate. În particular, într-un gaz care nu se află într-un cîmp extern, întotdeauna mișcarea de translație a moleculei poate fi tratată cvasiclasic. Energia cinetică a mișcării de translație intră în energia ε_k a moleculei ca un termen independent, iar partea energiei care rămîne nu conține nici coordonatele x, y, z și nici impulsurile p_x, p_y, p_z ale centrului de masă al moleculei. Această particularitate ne permite să separăm în formula generală a distribuției Boltzmann un factor care determină distribuția moleculelor gazului după variabilele respective. Distribuția moleculelor în volumul ocupat de gaz va fi, evident,

uniformă, iar pentru numărul de molecule pe unitatea de volum și care au impulsurile (mișcării de translație) în intervalele date dp_x, dp_y, dp_z, obținem formula distribuției Maxwell

$$dN_p = \frac{N}{V(2\pi mT)^{3/2}} \exp\left[-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mT}\right] dp_x\, dp_y\, dp_z \qquad (38.3)$$

$$dN_v = \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2T}\right] dv_x\, dv_y\, dv_z \qquad (38.4)$$

(m fiind masa moleculei), normată la N/V particule în unitatea de volum.

Să examinăm mai departe un gaz care se află într-un cîmp extern, în care energia potențială a moleculei este funcție numai de coordonatele centrului ei de masă: $u=u(x, y, z)$ (cum ar fi, de exemplu, cîmpul gravitațional). Dacă mișcarea de translație în acest cîmp este cvasiclasică (așa cum se întîmplă practic întotdeauna), atunci $u(x, y, z)$ intră în energia moleculei ca un termen independent. Distribuția Maxwell după vitezele moleculelor, se înțelege, rămîne neschimbată, iar distribuția după coordonatele centrului de masă se determină prin formula

$$dN_r = n_0 e^{-u(x, y, z)/T}\, dV. \qquad (38.5)$$

Această formulă ne dă numărul de molecule în elementul de volum $dV=dx\, dy\, dz$; mărimea

$$n(\mathbf{r}) = n_0 e^{-u(x, y, z)/T} \qquad (38.6)$$

reprezintă densitatea de particule. Constanta n_0 este densitatea în punctele în care $u=0$. Relația (38.6) se numește *formula lui Boltzmann.*

În particular, într-un cîmp gravitațional uniform, orientat după axa z, avem $u=mgz$ și distribuția de densitate a gazului este dată de așa-numita *formulă barometrică*

$$n(z) = n_0 e^{-mgz/T} \qquad (38.7)$$

unde n_0 este densitatea la nivelul $z=0$.

La distanță mare de Pămînt, cîmpul gravitațional al acestuia trebuie să fie dat de expresia newtoniană exactă, în care energia potențială u se anulează la infinit. Conform formulei (38.6), însă, densitatea gazului ar trebui să fie și finită și diferită de zero la infinit. Totuși, o cantitate finită de gaz nu poate fi distribuită într-un volum infinit fără ca densitatea sa să nu se anuleze nicăieri. Aceasta înseamnă că în cîmpul gravitației un gaz (atmosfera) nu poate fi în echilibru și trebuie să se disperseze continuu în spațiu[1].

Problemă

1. Să se găsească densitatea unui gaz într-un cilindru de rază R și lungime l, care se rotește în jurul axei sale cu viteza unghiulară Ω (în cilindru se află N molecule).

[1] Acest proces a dus la pierderea atmosferei lunare, însă pentru Pămînt, cu masa lui mult mai mare, rata de dispersare a atmosferei este așa de mică încît, practic, procesul nu are nici o importanță.

Soluție. În § 34 s-a arătat că rotația unui corp ca întreg este echivalentă cu un cîmp extern cu energia potențială $-\frac{1}{2}m\Omega^2r^2$ (r fiind distanța pînă la axa de rotație). De aceea, densitatea gazului este

$$n(r)=Ae^{m\Omega^2r^2/2T}.$$

Normarea ne dă

$$n(r)=\frac{Nm\Omega^2e^{m\Omega^2r^2/2T}}{2\pi Tl(e^{m\Omega^2r^2/2T}-1)}.$$

2. Să se găsească distribuția particulelor după impuls într-un gaz ideal relativist.

Soluție. Energia unei particule relativiste se exprimă prin impulsul său sub forma $\varepsilon=c\sqrt{m^2c^2+p^2}$ (c fiind viteza luminii). Distribuția după impulsuri normată este

$$dN_p=\frac{N}{V}\frac{\exp\left(-\frac{c\sqrt{m^2c^2+p^2}}{T}\right)}{2\left(\frac{T}{mc^2}\right)^2K_1\left(\frac{mc^2}{T}\right)+\frac{T}{mc^2}K_0\left(\frac{mc^2}{T}\right)}\frac{dp_x\,dp_y\,dp_z}{4\pi(mc)^3}$$

unde K_0 și K_1 sînt funcțiile lui MacDonald (funcțiile Hankel de argument imaginar). Pentru calculul integralei de normare s-au folosit formulele

$$\int_0^\infty e^{-z\operatorname{ch}t}\operatorname{sh}^2t\,dt=\frac{1}{2}K_1(z)$$

$$K_1'(z)=-\frac{1}{z}K_1(z)-K_0(z).$$

§ 39. Ciocnirea moleculelor

În timpul mișcării lor, moleculele unui gaz care se află într-un anumit recipient se ciocnesc de pereții acestuia. Să calculăm numărul mediu de ciocniri ale moleculelor gazului cu pereții vasului, pe unitatea de suprafață și în unitatea de timp.

Să alegem un element oarecare de suprafață a peretelui și să folosim un sistem de coordonate cu axa z orientată perpendicular pe acest element de suprafață (pe care îl scriem sub forma $dx\,dy$). Dintre moleculele gazului care se mișcă spre perete și vor ajunge la acesta, ciocnindu-se de el, în unitatea de timp ajung numai acelea care au componenta v_z a vitezei mai mare sau egală cu distanța z pînă la perete.

Numărul $d\nu_v$ de ciocniri ale moleculelor în unitatea de timp (raportat la unitatea de arie a suprafeței), pentru care componentele vitezei se află în intervale date dv_x, dv_y, dv_z, se obține, prin urmare, înmulțind distribuția (38.4) cu volumul cilindrului cu baza 1 m^2 și înălțimea egală cu v_z. Obținem astfel

$$d\nu_v=\frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2}e^{-\frac{m}{2T}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}v_z\,dv_x\,dv_y\,dv_z. \qquad (39.1)$$

De aici este ușor să obținem numărul total de ciocniri ale moleculelor gazului pe unitatea de suprafață a peretelui vasului și în unitatea de timp. Pentru aceasta integrăm (39.1) după toate valorile lui v_z de la 0 la ∞ și după v_y și v_z de la $-\infty$ la $+\infty$ (după v_z nu trebuie să integrăm de la $-\infty$ la 0,

deoarece pentru $v_z<0$ moleculele se îndepărtează de perete și deci nu se ciocnesc de acesta). Aceasta ne dă

$$\nu = \frac{N}{V}\sqrt{\frac{T}{2\pi m}} = \frac{P}{\sqrt{2\pi m T}} \tag{39.2}$$

(densitatea gazului s-a exprimat prin presiunea lui conform ecuației lui Clapeyron).

Formula (39.1) se poate scrie în coordonate sferice în spațiul vitezelor, introducînd în locul lui v_x, v_y, v_z mărimea absolută v a vitezei și unghiurile polare θ și φ care determină direcția acesteia. Dacă alegem axa polară după axa z, atunci $v_z = v\cos\theta$ și

$$d\nu_v = \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right)v^2\sin\theta\cos\theta\,d\theta\,d\varphi\,dv. \tag{39.3}$$

Să examinăm acum ciocnirea moleculelor gazului între ele. Pentru aceasta este necesar să găsim mai întîi distribuția după viteze a moleculelor unele în raport cu altele (viteza fiind peste tot viteza centrului de masă). Pentru aceasta alegem una, oarecare, dintre moleculele gazului și considerăm mișcarea tuturor celorlalte în raport cu molecula aleasă, adică pentru fiecare moleculă considerăm nu viteza sa absolută v (raportată la pereții vasului), ci viteza v' relativă față de altă moleculă. Cu alte cuvinte, în loc de a studia mișcarea moleculelor izolate, de fiecare dată vom analiza mișcarea relativă a unei perechi de molecule și nu ne va interesa centrul lor de masă comun.

Din mecanică se știe că energia mișcării relative a două particule (cu masele m_1 și m_2) este egală cu $\frac{1}{2}m'v'^2$, unde $m' = m_1m_2/(m_1+m_2)$ este „masa redusă", iar v' viteza relativă. De aceea, distribuția după vitezele relative a moleculelor gazului ideal are aceeași formă ca și distribuția după vitezele absolute, singura deosebire constînd în aceea că în loc de masa m a moleculei va apare masa redusă m'. Deoarece toate moleculele sînt identice, $m' = m/2$ și obținem pentru numărul de molecule pe unitatea de volum, care au vitezele relativ la o anumită moleculă între v' și $v'+dv'$, expresia

$$dN_{v'} = \frac{N}{V}\frac{\pi}{2}\left(\frac{m}{\pi T}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mv'^2}{4T}\right)v'^2\,dv'. \tag{39.4}$$

Ciocnirea moleculelor una cu alta poate fi însoțită de diferite procese: deviația lor (împrăștierea) sub un anumit unghi, disocierea în atomi etc. Procesele care au loc la ciocnirea particulelor sînt caracterizate în mod obișnuit prin secțiunea lor eficace. Se numește *secțiune eficace* sau, simplu, *secțiune* pentru un anumit proces care are loc la ciocnirea unei particule date cu celelalte particule, raportul probabilității unui astfel de proces pe unitatea de timp față de densitatea fluxului de particule (se numește densitate de flux numărul de particule pe unitatea de volum înmulțit cu viteza lor). De aceea, numărul de ciocniri (în unitatea de timp) ale unei particule date cu celelalte particule, corespunzător unui anumit proces cu secțiunea eficace σ, este egal cu

$$\nu' = \frac{N}{V}\frac{\pi}{2}\left(\frac{m}{\pi T}\right)^{3/2}\int_0^\infty e^{-\frac{mv'^2}{4T}}\sigma v'^3\,dv'. \tag{39.5}$$

Numărul total de astfel de ciocniri, care se produc în unitatea de timp, în tot volumul gazului, este evident egal cu $\nu' N/2$.

Probleme

1. Să se calculeze numărul de ciocniri ale moleculelor gazului pe unitatea de arie a unui perete și în unitatea de timp, pentru care unghiul dintre direcția vitezei moleculei și normala la perete este cuprins între θ și $\theta+d\theta$.

Soluție.

$$dv_\theta = \frac{N}{V}\left(\frac{2T}{m\pi}\right)^{1/2} \sin\theta\cos\theta\, d\theta.$$

2. Să se calculeze numărul de ciocniri ale moleculelor gazului pe unitatea de arie a peretelui și în unitatea de timp, pentru care valoarea absolută a vitezei se află între v și $v+dv$.

Soluție.

$$dv_v = \frac{N}{V}\,\pi\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2T}\, v^3\, dv$$

3. Să se calculeze energia cinetică totală E_{cin} a moleculelor gazului, care ciocnesc unitatea de arie a peretelui în unitatea de timp.

Soluție.

$$E_{cin} = \frac{N}{V}\sqrt{\frac{2T^3}{m\pi}} = P\sqrt{\frac{2T}{m\pi}}.$$

4. Să se calculeze numărul de ciocniri în unitatea de timp ale unei molecule cu restul moleculelor. În acest sens moleculele se vor considera sfere rigide de rază r.

Soluție. Secțiunea de ciocnire a moleculelor una cu alta va fi, în acest caz, $\sigma=\pi(2r)^2=4\pi r^2$ (deoarece o ciocnire se produce de fiecare dată cînd două molecule trec la o distanță între centrele lor mai mică decît $2r$). Substituind aceasta în (39.5) găsim

$$\nu = 16r^2\sqrt{\frac{\pi T}{m}}\,\frac{N}{V} = 16r^2\sqrt{\frac{\pi}{mT}}\,P.$$

§ 40. Gazul ideal în neechilibru

Distribuția Boltzmann poate fi de asemenea dedusă printr-o metodă diferită, folosind în acest scop condiția de maxim a entropiei gazului ca întreg, privit ca sistem izolat. Această metodă este de mare interes prin ea însăși, deoarece ne permite să calculăm entropia unui gaz care este într-o stare macroscopică arbitrară și nu în mod necesar în echilibru.

Orice stare macroscopică a unui gaz ideal poate fi caracterizată în modul următor. Împărțim toate stările cuantice ale unei singure particule a gazului în grupe, fiecare grupă conținînd stările vecine (avînd, în particular, energii apropiate), astfel încît numărul stărilor din fiecare grupă, ca și numărul de particule din acea grupă, să fie mare. Numerotăm aceste grupe de stări cu numerele $j=1, 2, \ldots$ și fie G_j numărul de stări din grupa j, iar N_j numărul de particule din grupă. Atunci numerele N_j vor caracteriza complet starea macroscopică a gazului.

Problema calculului entropiei gazului se reduce atunci la calculul ponderii statistice $\Delta\Gamma$ a stării macroscopice respective, adică la numărul modurilor microscopice în care această stare poate fi realizată. Privind fiecare grup de N_j particule ca un sistem independent și notînd cu $\Delta\Gamma_j$ ponderea sa statistică, putem scrie:

$$\Delta\Gamma = \prod_j \Delta\Gamma_j. \qquad (40.1)$$

În acest fel, problema se reduce la calculul lui $\Delta\Gamma_j$.

În statistica Boltzmann, numărul mediu de ocupare a stărilor cuantice este mic în raport cu unitatea. Aceasta înseamnă că numerele de particule N_j trebuie să fie mici în raport cu numărul stărilor G_j ($N_j \ll G_j$), dar, desigur, ambele trebuie să fie foarte mari. Așa cum s-a arătat în § 37, faptul că numerele medii de ocupare sînt mici ne permite să considerăm că particulele sînt distribuite pe stări independent una de alta. Așezînd fiecare din cele N_j particule în cele G_j stări, obținem în total $G_j^{N_j}$ distribuții posibile, printre care există totuși unele distribuții identice, care se deosebesc numai prin permutarea particulelor (toate particulele sînt identice). Numărul permutărilor a N_j particule este $N_j!$ și astfel, ponderea statistică a distribuției a N_j particule în G_j stări este egală cu

$$\Delta\Gamma_j = G_j^{N_j}/N_j!. \tag{40.2}$$

Entropia gazului se calculează ca logaritmul ponderii statistice

$$S = \ln \Delta\Gamma = \Sigma \ln \Delta\Gamma_j.$$

Înlocuind aici (40.2), avem

$$S = \sum_j (N_j \ln G_j - \ln N_j!).$$

Avînd în vedere că numerele N_j sînt mari, putem folosi pentru $\ln N_j!$ formula aproximativă[1]

$$\ln N! \approx N \ln (N/e) \tag{40.3}$$

și obținem

$$S = \sum_j N_j \ln \frac{eG_j}{N_j}. \tag{40.4}$$

Această formulă rezolvă problema pusă, determinînd entropia gazului ideal care se află într-o stare macroscopică arbitrară determinată de setul de numere N_j. Să rescriem formula găsită introducînd numerele medii $\bar{n}_j$ de particule în fiecare stare cuantică a grupei j: $\bar{n}_j = N_j/G_j$. Atunci

$$S = \sum_j G_j \bar{n}_j \ln \frac{e}{\bar{n}_j}. \tag{40.5}$$

Dacă mișcarea particulelor este cvasiclasică, atunci în această formulă se poate trece la distribuția particulelor în spațiul fazelor. Împărțim spațiul fazelor al particulelor în celule $\Delta p^{(j)} \Delta q^{(j)}$; fiecare celulă, cu toate că este mică, conține totuși un număr mare de particule. Numărul stărilor cuantice, care se află în aceste celule, este egal cu

$$G_j = \frac{\Delta p^{(j)} \Delta q^{(j)}}{(2\pi\hbar)^r} = \Delta\tau^{(j)} \tag{40.6}$$

(r fiind numărul gradelor de libertate ale particulei), iar numărul de particule din aceste stări îl scriem sub forma $N_j = n(p, q)\Delta\tau^{(j)}$, unde $n(p, q)$ este den-

[1] Pentru N mare putem înlocui aproximativ suma $\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \ldots + \ln N$ prin integrala $\int_0^N \ln x \, dx$, de unde se obține (40.3).

sitatea distribuției particulelor în spațiul fazelor. Introducem această expresie în (40.5), după care, avînd în vedere că celulele $\Delta\tau^{(j)}$ sînt mici, iar numărul lor este mare, putem înlocui sumarea după j prin integrare pe spațiul fazelor al particulelor

$$S=\int n \ln \frac{e}{n} \mathrm{d}\tau. \tag{40.7}$$

În stare de echilibru entropia trebuie să aibă o valoare maximă (aplicată la gazul ideal această afirmație este cunoscută ca *teorema H a lui Boltzmann*). Să arătăm acum în ce fel putem obține din această afirmație funcția de distribuție a particulelor gazului în stare de echilibru. Problema constă în găsirea acelor valori ale lui $\bar{n}_j$ pentru care suma (40.5) are o valoare maximă posibilă, cu condițiile suplimentare

$$\sum_j N_j=\sum_j G_j\bar{n}_j=N$$

$$\sum_j \varepsilon_j N_j=\sum_j \varepsilon_j G_j\bar{n}_j=E$$

care exprimă faptul că atît energia E cît și numărul de particule N ale gazului sînt mărimi constante.

Folosind metoda cunoscută a multiplicatorilor lui Lagrange, trebuie să anulăm expresia

$$\frac{\partial}{\partial \bar{n}_j}(S+\alpha N+\beta E)=0 \tag{40.8}$$

unde α și β sînt anumite constante. Efectuînd derivarea găsim

$$G_j(-\ln \bar{n}_j+\alpha+\beta\varepsilon_j)=0$$

de unde $\ln \bar{n}_j=\alpha+\beta\varepsilon_j$ sau

$$\bar{n}_j=\exp(\alpha+\beta\varepsilon_j).$$

Aceasta nu este altceva decît distribuția Boltzmann deja cunoscută de noi, iar constantele α și β sînt legate de T și μ prin relațiile $\alpha=\mu/T$, $\beta=-1/T$[1].

§ 41. Energia liberă a gazului Boltzmann ideal

Să aplicăm formula generală (31.3)

$$E=-T \ln \sum_n e^{-E_n/T} \tag{41.1}$$

pentru calculul energiei libere a unui gaz ideal care se supune statisticii Boltzmann.

Scriind energia E_n ca suma energiilor ε_k, putem reduce sumarea după toate stările gazului la sumarea după toate stările unei singure molecule.

[1] Aceste valori ale lui α și β ar fi putut fi prevăzute: într-adevăr, (40.8) poate fi scris sub forma unei relații între diferențiale

$$\mathrm{d}S+\alpha\,\mathrm{d}N+\beta\,\mathrm{d}E=0,$$

care trebuie să coincidă cu diferențiala energiei interne (la volum constant) $\mathrm{d}E=T\,\mathrm{d}S+\mu\,\mathrm{d}N$.

Fiecare stare a gazului va fi specificată printr-un set N (N fiind numărul de molecule din gaz) de mărimi ε_k, care, în cazul distribuției Boltzmann, pot fi luate toate diferite (nu mai mult de o moleculă în fiecare stare moleculară). Scriind $e^{-E_n/T}$ sub forma unui produs de factori $e^{-\varepsilon_k/T}$ pentru fiecare moleculă și sumînd independent pe toate stările unei molecule, obținem expresia

$$(\sum_k e^{-\varepsilon_k/T})^N. \tag{41.2}$$

Șirul valorilor posibile ε_k pentru toate moleculele gazului este același și din acest motiv sumele $\Sigma \exp(-\varepsilon_k/T)$ sînt aceleași.

Este necesar, totuși, să avem în vedere faptul următor. Toate șirurile de N valori ale lui ε_k care se deosebesc numai prin permutarea moleculelor identice ale gazului pe nivelele ε_k corespund la aceeași stare cuantică a acestuia. Ca urmare, în suma statistică din (41.1) fiecare dintre aceste stări trebuie luată numai o singură dată[1]. Din acest motiv, suma care apare în (41.2) trebuie împărțită la numărul de permutări posibile a N molecule[2], adică la $N!$.

Astfel

$$\sum_n e^{-E_n/T} = \frac{1}{N!}(\sum_k e^{-\varepsilon_k/T})^N. \tag{41.3}$$

Înlocuind această expresie în (41.1), obținem

$$F = -TN \ln \sum_k e^{-\varepsilon_k/T} + T \ln N!$$

Deoarece N este un număr foarte mare, putem folosi pentru $\ln N!$ formula (40.3). Ca rezultat obținem următoarea formulă

$$F = -NT \ln \left[\frac{e}{N} \sum_k e^{-\varepsilon_k/T}\right] \tag{41.4}$$

care ne permite de a calcula energia liberă a oricărui gaz format din particule identice și care se supune statisticii Boltzmann.

În statistica clasică (41.4) trebuie să fie scrisă sub forma

$$F = -NT \ln \frac{e}{N} \int e^{-\varepsilon(p, q)/T} \, d\tau \tag{41.5}$$

unde integrarea se face pe spațiul fazelor al unei molecule, iar $d\tau$ este dat de (38.1).

§ 42. Ecuația de stare a gazului ideal

În § 38 s-a specificat că mișcarea de translație a moleculelor gazului este întotdeauna cvasiclasică și că energia unei molecule se poate scrie sub forma

$$\varepsilon_k(p_x, p_y, p_z) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \varepsilon_k' \tag{42.1}$$

[1] Vezi nota de la pag. 91.

[2] Este important să notăm că în statistica Boltzmann rolul termenilor care conțin același ε_k este neglijabil de mic.

unde primul termen este energia cinetică a mișcării sale de translație, iar prin ε'_k s-au notat nivelele de energie corespunzătoare rotației moleculei și a mișcării sale interne; ε'_k nu depinde nici de viteza și nici de coordonatele centrului de masă al moleculei (presupunem că nu există nici un cîmp extern).

Suma statistică de sub semnul logaritm din formula (41.4) trebuie înlocuită acum cu expresia

$$\sum_k \int\int \exp\left(-\frac{\varepsilon_k(\mathrm{p})}{T}\right) \frac{\mathrm{d}^3p}{(2\pi\hbar)^3}\,\mathrm{d}V = V\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \sum_k e^{-\varepsilon'_k/T} \tag{42.2}$$

(integrarea după $\mathrm{d}V = \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z$ se face pe tot volumul V al gazului). Pentru energia liberă obținem

$$F = -NT \ln\left[\frac{eV}{N}\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \sum_k e^{-\varepsilon'_k/T}\right]. \tag{42.3}$$

Suma care apare în această formulă se înțelege că nu poate fi calculată sub formă generală, fără a face nici o presupunere asupra proprietăților moleculelor. Este important, totuși, să observăm că ea este funcție numai de temperatură. De aceea, dependența energiei libere de volum este complet determinată de formula (42.3), ceea ce ne dă posibilitatea să obținem o serie de rezultate importante generale privind proprietățile gazului ideal (care nu se află într-un cîmp extern).

Separînd în (42.3) termenul care conține volumul, scriem această formulă sub forma

$$F = -NT \ln \frac{eV}{N} + Nf(T) \tag{42.4}$$

unde $f(T)$ este o anumită funcție de temperatură.

Din această formulă obținem pentru presiunea gazului

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NT}{V}$$

sau

$$PV = NT. \tag{42.5}$$

În acest fel am obținut cunoscuta ecuație de stare a gazului ideal (*ecuația Clapeyron*). Dacă temperatura se măsoară în grade, atunci[1]

$$PV = NkT. \tag{42.5 a}$$

Cunoscînd pe F putem găsi și alte mărimi termodinamice. Astfel, potențialul termodinamic este egal cu

$$\Phi = -NT \ln \frac{eV}{N} + Nf(T) + PV.$$

Înlocuind pe V din (42.5) (Φ trebuie exprimat ca funcție de P și T) și introducînd noua funcție de temperatură $\chi(T) = f(T) - T \ln T$, obținem

$$\Phi = NT \ln P + N\chi(T). \tag{42.6}$$

[1] Pentru un kilomol de gaz ($N = 6{,}023 \cdot 10^{23}$ este numărul lui Avogadro) produsul $R = Nk$ se numește *constanta gazelor*:

$$R = 8{,}314\ \mathrm{J \cdot K^{-1}} = 1{,}986\ \mathrm{kcal \cdot K^{-1}}.$$

Entropia se obține sub forma

$$S=-\frac{\partial F}{\partial T}=N\ln\frac{eV}{N}-Nf'(T) \tag{42.7}$$

sau ca funcție de P și T

$$S=-\frac{\partial \Phi}{\partial T}=-N\ln P-N\chi'(T). \tag{42.8}$$

În sfîrșit, energia este egală cu

$$E=F+TS=Nf(T)-NTf'(T). \tag{42.9}$$

Observăm că energia este funcție numai de temperatura gazului (același lucru se poate spune și despre funcția termică $W=E+PV=E+NT$). Acest rezultat este, de fapt, evident, deoarece moleculele gazului ideal, neinteracționînd, variația distanței medii dintre ele ca rezultat al variației volumului nu poate afecta energia gazului.

La fel ca E și W, funcții numai de temperatură sînt și capacitățile calorice $C_v=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$ și $C_p=\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_P$. Mai departe va fi comod să folosim capacitățile calorice raportate la o moleculă; le vom nota pe acestea cu litera c:

$$C_v=Nc_v,\quad C_p=Nc_p. \tag{42.10}$$

Deoarece pentru gazul ideal $W-E=NT$, diferența c_p-c_v are valoarea universală[1]

$$c_p-c_v=1. \tag{42.11}$$

Probleme

1. Să se găsească lucrul furnizat de un gaz ideal într-un proces izoterm cînd volumul său variază de la valoarea V_1 la V_2 (sau presiunea de la P_1 la P_2).

Soluție. Lucrul cerut R este egal cu variația energiei libere a gazului și din (42.4) avem

$$R=F_2-F_1=NT\ln\frac{V_1}{V_2}=NT\ln\frac{P_2}{P_1}.$$

Căldura absorbită în acest proces este

$$Q=T(S_2-S_1)=NT\ln\frac{V_2}{V_1}.$$

Acest rezultat poate fi obținut și direct folosind faptul că pentru gazul ideal energia nu variază în procesul izoterm, iar $E=R+Q$.

2. Două gaze ideale identice care au aceeași temperatură T și același număr de particule N, dar sînt la presiuni diferite P_1 și P_2, se află în două vase. Apoi vasele se reunesc; se cere să se determine variația de entropie.

Soluție. Pînă la unirea celor două vase entropia ambelor gaze este egală cu suma entropiilor și este egală cu $S_0=-N\ln(P_1P_2)-2N\chi'(T)$. După reuniunea vaselor temperatura

[1] Reamintim că deoarece capacitatea calorică este derivata energiei (căldura) în raport cu temperatura, atunci prin trecerea la unități obișnuite (grade), trebuie să facem în formule schimbarea: $C\to C/k$. Astfel, formula (42.11) în unități obișnuite are forma: $c_p-c_v=k$.

gazelor rămîne aceeași (așa cum rezultă din conservarea energiei ambelor gaze). Presiunea se determină din relația

$$\frac{1}{P}=\frac{V_1+V_2}{2NT}=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{P_1}+\frac{1}{P_2}\right).$$

Acum entropia este egală cu

$$S=2N\ln\frac{P_1+P_2}{2P_1P_2}-2N\chi'(T).$$

Astfel, variația de entropie este

$$\Delta S=N\ln\frac{(P_1+P_2)^2}{4P_1P_2}.$$

3. Să se determine energia unui gaz ideal care se află într-un vas cilindric (de rază R și lungime l) și care se rotește în jurul axei sale cu viteza unghiulară Ω.

Soluție. Conform rezultatului din § 34, rotația este echivalentă cu apariția cîmpului „centrifug" extern cu energia potențială $u=m\Omega^2r^2/2$ (r fiind distanța particulei pînă la axa de rotație).

În prezența unui cîmp extern, în expresia de sub semnul sumă din (42.2), apare un factor suplimentar $e^{-u/T}$, datorită căruia în argumentul logaritmului din (42.3) volumul V se înlocuiește cu integrala $\int e^{-u/T}\,dV$. Obținem astfel următoarea formulă

$$F=F_0-NT\ln\frac{1}{V}\int e^{-u/T}\,dV$$

unde F_0 este energia liberă a gazului în absența cîmpului extern.

Această formulă ne permite să scriem energia liberă sub forma (în sistemul de coordonate rotitor)

$$F'=F_0-NT\ln\frac{1}{\pi R^2l}\int_0^l\int_0^R e^{m\Omega^2r^2/2T}2\pi r\,dr\,dz=F_0-NT\ln\left[\frac{2T}{m\Omega^2R^2}\left(e^{m\Omega^2R^2/2T}-1\right)\right].$$

Momentul de rotație al gazului este

$$M=-\frac{\partial F'}{\partial\Omega}=-\frac{2NT}{\Omega}+\frac{NmR^2\Omega}{1-e^{-m\Omega^2R^2/2T}}.$$

Energia în sistemul care se rotește odată cu corpul este

$$E'=F'-T\frac{\partial F'}{\partial T}=E_0-\frac{NmR^2\Omega^2}{2(1-e^{-m\Omega^2R^2/2T})}+NT$$

iar energia în sistemul de coordonate fix (v. (26.4))

$$E=E'+M\Omega=E_0-\frac{NmR^2\Omega^2}{2(1-e^{-m\Omega^2R^2/2T})}-NT$$

(E_0 fiind energia gazului în repaus).

§ 43. Gazul ideal cu capacitate calorică constantă

Vom vedea mai tîrziu că într-o mare varietate de cazuri importante, capacitatea calorică a gazului — pe intervale de temperatură mai mari sau mai mici — este o mărime constantă, nedepinzînd de temperatură. Ținînd

BCU IAȘI / CENTRUL VECHI / LIBRARY

cont de acest fapt, vom calcula aici funcțiile termodinamice pentru un astfel de gaz în cazul general.

Derivînd expresia (42.9) a energiei, găsim că funcția $f(T)$ este legată de capacitatea calorică c_v prin relația $-Tf''(T)=c_v$. Integrînd această relație obținem

$$f(T)=-c_vT\ln T-\zeta T+\varepsilon_0$$

unde ζ și ε_0 sînt constante. Înlocuind în (42.4), obținem pentru energia liberă expresia finală

$$F=N\varepsilon_0-NT\ln\frac{eV}{N}-Nc_vT\ln T-N\zeta T. \tag{43.1}$$

Constanta ζ se numește *constantă chimică* a gazului.

Pentru energie obținem

$$E=N\varepsilon_0+Nc_vT, \tag{43.2}$$

adică o funcție liniară de temperatură.

Potențialul termodinamic Φ al gazului se obține adăugînd la (43.1) mărimea $PV=NT$ și exprimînd volumul gazului în funcție de presiune și temperatură

$$\Phi=N\varepsilon_0+NT\ln P-Nc_pT\ln T-N\zeta T. \tag{43.3}$$

Funcția termică $W=E+PV$ este egală cu

$$W=N\varepsilon_0+Nc_pT. \tag{43.4}$$

În sfîrșit, derivînd în raport cu temperatura relațiile (43.1) și (43.3), obținem entropia, exprimată respectiv prin T și V sau T și P

$$S=N\ln\frac{eV}{N}+Nc_v\ln T+(\zeta+c_v)N \tag{43.5}$$

$$S=-N\ln P+Nc_p\ln T+(\zeta+c_p)N. \tag{43.6}$$

Din aceste expresii pentru entropie se poate, în particular, obține direct dependența care leagă volumul de temperatura și presiunea gazului ideal (cu capacitatea calorică constantă) la destinderea sau comprimarea adiabatică (așa-numita *adiabată Poisson*). Deoarece într-un proces adiabatic entropia rămîne constantă, din (43.6) avem: $-N\ln P+Nc_p\ln T=\text{const.}$, de unde $T^{c_p}/P=\text{const.}$, sau, folosind (42.11),

$$T^\gamma P^{1-\gamma}=\text{const.} \tag{43.7}$$

unde γ este raportul constant

$$\gamma=\frac{c_p}{c_v}. \tag{43.8}$$

Folosind acum și ecuația de stare $PV=NT$, obținem relațiile următoare între T și V și între P și V

$$TV^{\gamma-1}=\text{const.},\quad PV^\gamma=\text{const.} \tag{43.9}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Probleme

1. Două gaze ideale identice care se află la aceeași presiune P și fiecare are N particule, dar au temperaturi diferite, T_1 și T_2, se află în două vase de volume V_1 și V_2. Vasele sînt apoi reunite. Să se găsească variația de entropie.

Soluție. Pînă la unirea celor două vase, entropia ambelor gaze (egală cu suma entropiilor lor), era, conform cu (43.6), $S_0=-2N\ln P+Nc_p\ln(T_1T_2)$[1]. După unirea vaselor temperaturile se egalează. Suma energiilor ambelor gaze rămîne constantă. Folosind expresia (43.2) pentru energie, găsim

$$T=\frac{1}{2}(T_1+T_2)$$

(T fiind temperatura finală).

După unirea vaselor gazul are $2N$ particule și ocupă volumul $V_1+V_2=N(T_1+T_2)/P$. Presiunea lui va fi acum egală cu $2NT/(V_1+V_2)=P$, adică rămîne aceeași. Entropia va fi dată de

$$S=-2N\ln P+2Nc_p\ln\frac{T_1+T_2}{2}.$$

Variația de entropie este

$$\Delta S=S-S_0=Nc_p\ln\frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2}.$$

2. Să se găsească lucrul furnizat unui gaz ideal în cazul unei compresii adiabatice.

Soluție. Într-un proces adiabatic, căldura schimbată este $Q=0$, astfel că $R=E_2-E_1$, unde E_2-E_1 este variația energiei în proces. Conform cu (43.2) găsim: $R=Nc_v(T_2-T_1)$, unde T_2 și T_1 sînt temperaturile gazului după și înainte de proces; folosind relația (43.9), putem exprima lucrul R în funcție de volumul inițial V_1 și cel final V_2

$$R=Nc_vT_1\left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}-1\right]=Nc_vT_2\left[1-\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right].$$

3. Să se determine cită căldură primește un gaz în timpul unui proces care are loc la volum constant (izocor).

Soluție. Deoarece în cazul dat $R=0$, avem

$$Q=E_2-E_1=Nc_v(T_2-T_1).$$

4. Să se găsească lucrul și căldura schimbată într-un proces care are loc la presiune constantă (izobar).

Soluție. La presiune constantă avem

$$R=-P(V_2-V_1),\quad Q=W_2-W_1$$

de unde

$$R=N(T_1-T_2),\quad Q=Nc_p(T_2-T_1).$$

5. Să se găsească lucrul furnizat unui gaz și căldura pe care o primește într-o comprimare de la volumul V_1 la volumul V_2, în cazul în care legătura între presiune și volum este dată de ecuația $PV^n=a$ (proces politrop).

Soluție. Lucrul este egal cu

$$R=-\int_{V_1}^{V_2}P\mathrm{d}V=\frac{a}{n-1}(V_2^{1-n}-V_1^{1-n}).$$

Deoarece suma dintre căldură și lucru este egală cu variația totală a energiei, avem $Q=Nc_v(T_2-T_1)-R$ și deoarece $T=\frac{PV}{N}=\left(\frac{a}{N}\right)V^{1-n}$, obținem

$$Q=a\left(c_v+\frac{1}{1-n}\right)(V_2^{1-n}-V_1^{1-n}).$$

---

[1] La rezolvarea problemelor, termenii constanți din entropie și energie, nefiind importanți, vor fi omiși.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

6. Să se găsească lucrul furnizat unui gaz ideal și căldura pe care o primește în decursul unui proces ciclic (aceasta înseamnă că după proces gazul revine în starea inițială), care constă din două procese izocore și două procese izobare: gazul trece din starea corespunzătoare presiunii P_1 și volumului V_1 în starea cu P_1 și V_2, apoi în starea cu P_2, V_2, apoi în starea cu P_2, V_1 și, în sfîrșit, în starea cu P_1, V_1.

Soluție. Variația de energie în procesul ciclic este nulă, deoarece starea inițială coincide cu starea finală. De aceea lucrul și căldura schimbată sînt egale între ele, dar de semne contrare ($R=-Q$). Pentru a găsi pe R în cazul dat, observăm că în procesele izocore lucrul este nul, iar pe cele două izobare el este egal respectiv cu $-P_1(V_2-V_1)$ și $-P_2(V_1-V_2)$. În acest fel,

$$R=(V_2-V_1)(P_2-P_1).$$

7. Aceeași problemă pentru procesul ciclic care constă din două procese izocore și două izoterme (succesiunea de stări ale gazului are volumele și temperaturile: 1) V_1, T_1; 2) V_1, T_2; 3) V_2, T_2; 4) V_2, T_1; 5) V_1, T_1).

Soluție.

$$R=(T_2-T_1)N\ln\frac{V_1}{V_2}.$$

8. Aceeași problemă pentru ciclul format din două procese izoterme și două adiabate (stările succesive au entropiile, temperaturile și presiunile: 1) S_1, T_1, P_1; 2) S_1, T_2; 3) S_2, T_2, P_2; 4) S_2, T_1; 5) S_1, T_1, P_1).

Soluție.

$$Q=(T_2-T_1)(S_2-S_1)=(T_2-T_1)\left(N\ln\frac{P_1}{P_2}+Nc_p\ln\frac{T_2}{T_1}\right).$$

9. Aceeași problemă pentru ciclul format din două procese izobare și două izoterme (succesiunea de stări: 1) P_1, T_1; 2) P_1, T_2; 3) P_2, T_2; 4) P_2, T_1; 5) P_1, T_1).

Soluție. Lucrul furnizat gazului în procesele izobare este egal cu (v. problema 4) $N(T_1-T_2)$ și $N(T_2-T_1)$, iar în procesele izoterme $NT_2\ln\frac{P_2}{P_1}$ și $NT_1\ln\frac{P_1}{P_2}$. Suma lor este egală cu

$$R=N(T_2-T_1)\ln\frac{P_2}{P_1}.$$

10. Aceeași problemă pentru ciclul format din două procese izobare și două adiabatice (succesiunea de stări a gazului: 1) P_1, S_1, T_1; 2) P_1, S_2; 3) P_2, S_2, T_2; 4) P_2, S_1; 5) P_1, S_1, T_1).

Soluție. Temperatura în a doua stare este $T_2(P_2/P_1)^{(1-\gamma)/\gamma}$, iar în starea a patra $T_1(P_1/P_2)^{(1-\gamma)/\gamma}$ (ele pot fi găsite din T_1 și T_2 cu ajutorul relației (43.7)). Căldura primită de gaz în procesele adiabatice este nulă, iar pe izobare (v. problema 4)

$$Nc_p\left[T_2\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}-T_1\right],\qquad Nc_p\left[T_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}-T_2\right]$$

În acest fel,

$$Q=Nc_pT_1\left[\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}-1\right]+Nc_pT_2\left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}-1\right].$$

11. Aceeași problemă pentru ciclul format din două procese izocore și două adiabate (stările succesive sînt: 1) V_1, S_1, T_1; 2) V_1, S_2; 3) V_2, S_2, T_2; 4) V_2, S_1; 5) V_1, S_1, T_1).

Soluție.

$$R=Nc_pT_2\left[1-\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}\right]+Nc_vT_2\left[1-\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right].$$

12. Să se determine lucrul maxim care se poate obține reunind două vase care conțin gaze ideale avînd aceeași temperatură T_0 și același număr de particule N, dar volume diferite V_1 și V_2.

Soluție. Lucrul maxim corespunde unui proces reversibil, adică unui proces în car entropia rămîne constantă; lucrul va fi egal în acest caz cu diferența energiilor după și înaint

de proces (§ 19). Pînă la reuniunea celor două vase, entropia gazelor, egală cu suma entropiilor, era conform cu (43.5)

$$S_0=N\ln\frac{e^2V_1V_2}{N^2}+2Nc_v\ln T_0.$$

După ce vasele au fost reunite avem un gaz cu $2N$ particule, care ocupă volumul V_1+V_2 la o anumită temperatură T. Entropia lui este

$$S=2N\ln\frac{e(V_1+V_2)}{2N}+2Nc_v\ln T.$$

Din condiția $S=S_0$ găsim temperatura T:

$$T=T_0\left[\frac{4V_1V_2}{(V_1+V_2)^2}\right]^{\frac{\gamma-1}{2}}.$$

Energia ambelor gaze pînă la reunirea vaselor era $E_0=2Nc_vT_0$. După reunire $E=2Nc_vT$. De aceea, lucrul mecanic maxim este

$$R_{max}=E_0-E=2Nc_v(T_0-T)=2Nc_vT_0\left[1-\left(\frac{4V_1V_2}{(V_1+V_2)^2}\right)^{\frac{\gamma-1}{2}}\right].$$

13. Aceeași problemă ca pentru cazul precedent cu deosebirea că înainte de reuniune gazele din cele două vase aveau aceeași presiune P_0 și temperaturi diferite T_1 și T_2.

S o l u ț i e. Analog cu rezolvarea problemei 12 găsim

$$R_{max}=Nc_v\left\{T_1+T_2-2^\gamma\sqrt{T_1T_2}\left[\frac{T_1T_2}{(T_1+T_2)^2}\right]^{\frac{\gamma-1}{2}}\right\}.$$

14. Să se găsească lucrul minim care trebuie cedat unui gaz pentru ca acesta să se comprime de la presiunea P_1 la presiunea P_2, cînd temperatura rămîne constantă și egală cu temperatura mediului ($T=T_0$).

S o l u ț i e. Conform cu (20.2) lucrul minim $R_{min}=(E_2-E_1)-T_0(S_2-S_1)+P_0(V_2-V_1)$, unde indicii 1 și 2 arată că mărimile se referă la gazul înainte și după comprimare. În cazul dat energia E nu variază (deoarece temperatura rămîne constantă), adică $E_2-E_1=0$. Folosind (43.6) găsim variația de entropie la variația presiunii de la P_1 la P_2: $S_2-S_1=N\ln\frac{P_1}{P_2}$, iar variația volumului: $V_2-V_1=NT_0\left(\frac{1}{P_2}-\frac{1}{P_1}\right)$. De aici găsim

$$R_{min}=NT_0\left[\ln\frac{P_2}{P_1}+P_0\left(\frac{1}{P_2}-\frac{1}{P_1}\right)\right].$$

15. Să se determine lucrul maxim care se poate obține cu ajutorul unui gaz ideal care se răcește de la temperatura T pînă la temperatura mediului T_0, volumul fiind constant.

S o l u ț i e. Cu ajutorul formulei generale (20.3) găsim

$$R_{max}=Nc_v(T-T_0)+Nc_vT_0\ln\frac{T_0}{T}.$$

16. Aceeași problemă pentru gazul care se răcește de la temperatura T la temperatura mediului T_0, destinderea făcîndu-se astfel încît presiunea să varieze de la o valoare P la valoarea presiunii mediului P_0.

S o l u ț i e.

$$R_{max}=Nc_v(T-T_0)+NT\ln\frac{P}{P_0}+Nc_vT_0\ln\frac{T_0}{T}+N\left(T\frac{P_0}{P}-T_0\right).$$

17. Dintr-un rezervor mare, termoizolat care se află la temperatura T_0, un gaz se scurge într-un vas vidat termoizolat, rezervorul fiind menținut la presiune constantă. Să se găsească variația de temperatură a gazului în acest proces.

BCU / CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Soluție. Energia E a gazului în vas se compune din energia E_0 pe care o avea în rezervor și lucrul necesar pentru a-l „ejecta" din rezervor. Deoarece starea gazului în rezervor poate fi considerată staționară, obținem condiția $W_0=E$ (v. § 18). De aici găsim temperatura gazului în vas

$$T=\gamma T_0.$$

§ 44. Legea echipartiției

Înainte de a trece la calculul detaliat al mărimilor termodinamice ale gazelor, prin luarea în considerație a diferitelor efecte cuantice, este util să tratăm această problemă dintr-un punct de vedere pur clasic. Mai tîrziu vom vedea în care cazuri și în ce măsură se pot aplica rezultatele astfel obținute la gaze reale.

O moleculă este o configurație de atomi care efectuează mici oscilații în jurul unor poziții de echilibru anumite corespunzînd minimului energiei lor potențiale de interacție. Această energie potențială are forma

$$u=\varepsilon_0+\sum_{i,k=1}^{r_{vib}} a_{ik}q_iq_k$$

unde ε_0 este energia potențială a atomilor cînd toți se află în poziția de echilibru; al doilea termen este o funcție biliniară în coordonatele care determină abaterea atomilor de la poziția de echilibru. Numărul r_{vib} de coordonate care intră în această expresie este numărul gradelor de libertate de vibrație ale moleculei.

Acest număr poate fi determinat cunoscînd numărul atomilor din moleculă. Dacă molecula are n atomi, ea va avea în total $3n$ grade de libertate. Dintre acestea trei corespund mișcării de translație a moleculei ca întreg și trei rotației ei ca întreg. Dacă toți atomii sînt așezați după o dreaptă (în particular, în moleculele biatomice), atunci numărul de grade de libertate de rotație este doi. În acest fel o moleculă neliniară cu n atomi are în total $2n-6$ grade de libertate de vibrație, iar o moleculă liniară numai $3n-5$. Pentru $n=1$ nu avem grade de libertate de vibrație deoarece toate cele trei grade de libertate ale atomului sînt de translație.

Energia totală ε a moleculei este egală cu suma energiei cinetice și energiei potențiale. Energia cinetică este o funcție pătratică de toate impulsurile, numărul acestora fiind egal cu numărul total de grade de libertate $3n$ a moleculei. De aceea energia ε are forma $\varepsilon=\varepsilon_0+f_{II}(p, q)$, unde $f_{II}(p, q)$ este o funcție pătratică de impulsuri și coordonate; numărul total de variabile în această funcție este $l=6n-6$ (pentru molecula neliniară) sau $l=6n-5$ (pentru cea liniară); pentru gazul monoatomic $l=3$, deoarece coordonatele nu intră în expresia energiei.

Înlocuind această expresie pentru energie în formula (41.5), avem

$$F=-NT\ln\frac{e\cdot e^{-\varepsilon_0/T}}{N}\int e^{-f_{II}(p, q)/T}\,d\tau.$$

Pentru a găsi dependența de temperatură a integralei care intră în această expresie, facem substituțiile $p=p'\sqrt{T}$, $q=q'\sqrt{T}$ pentru toate cele l variabile de care depinde funcția $f_{II}(p, q)$. Deoarece această funcție este omogenă, de gradul doi în variabilele sale, avem

$$f_{II}(p, q)=Tf_{II}(p', q')$$

și T din exponentul integrandului se simplifică. Transformarea diferențialelor variabilelor respective, care intră în $d\tau$, ne dă un factor $T^{l/2}$ ce iese de sub semnul integralei. Integrarea după coordonatele de vibrație q se face pe domeniul lor, care corespund oscilațiilor atomilor din interiorul moleculei. Deoarece, însă, integrandul scade rapid cu creșterea lui q, integrarea se poate extinde de la $-\infty$ la $+\infty$, ca și pentru impulsuri. În aceste condiții, transformarea efectuată asupra variabilelor nu afectează domeniul de integrare și integrala este o anumită constantă independentă de temperatură. Luînd în considerație că integrarea după coordonatele centrului de masă al moleculei ne dă volumul V ocupat de gaz, obținem pentru energia liberă expresia

$$F = -NT \ln \frac{AVe^{-\varepsilon_0/T} T^{l/2}}{N}$$

(A fiind constantă). Aplicînd logaritmul obținem o expresie exact de același tip ca și (43.2), cu o capacitate calorică constantă, egală cu

$$c_v = \frac{l}{2}. \tag{44.1}$$

În mod corespunzător capacitatea calorică $c_p = c_v + 1$ este egală cu

$$c_p = \frac{l+2}{2}. \tag{44.2}$$

Astfel un gaz ideal pur clasic trebuie să aibă o capacitate calorică constantă. Relația (44.1) ne permite să formulăm regula următoare: fiecărei variabile care apare în energia $\varepsilon(p, q)$ a moleculei îi corespunde aceeași valoare egală cu 1/2 în capacitatea calorică c_v a gazului ($k/2$ în unități obișnuite) sau, același lucru, o fracțiune $T/2$ în energia medie a moleculei. Această regulă se numește *legea echipartiției*.

Avînd în vedere că în energia moleculei $\varepsilon(p, q)$ gradele de libertate de translație și rotație intră numai sub forma termenului de energie cinetică, care depinde numai de impulsurile corespunzătoare, putem spune că fiecare dintre aceste grade de libertate contribuie la capacitatea calorică cu aceeași mărime, 1/2. Fiecărui grad de libertate de vibrație îi corespund în $\varepsilon(p, q)$ doi termeni (unul depinzînd de impulsuri și altul de coordonate) și contribuția la capacitatea calorică va fi egală cu 1.

Pentru modelul examinat este ușor să găsim sub formă generală distribuția moleculelor gazului după energii. Pentru comoditate vom măsura energia moleculei de la valoarea ε_0, adică vom exclude această constantă din expresia pentru $\varepsilon(p, q)$. Să examinăm volumul din spațiul fazelor al moleculei ale cărui puncte corespund unei energii $\varepsilon(p, q)$ mai mici (sau egale) cu o anumită valoare dată ε. Cu alte cuvinte, definim integrala $\tau(\varepsilon) = \int d\tau$, luată pe un domeniu $\varepsilon(p, q) \leqslant \varepsilon$. Conform celor spuse mai sus, $\varepsilon(p, q)$ este o funcție pătratică de l variabile. În locul celor l variabile p, q de care depinde $\varepsilon(p, q)$, să introducem noi variabile $p' = p/\sqrt{\varepsilon}$, $q' = q/\sqrt{\varepsilon}$. Atunci condiția $\varepsilon(p, q) \leqslant \varepsilon$ trece în

$$\varepsilon(p', q') \leqslant 1$$

iar $\int d\tau$ trece în $\varepsilon^{l/2}\int d\tau'$. Integrala $\int d\tau'$ nu depinde, evident, de ε, astfel că $\tau = \text{const.}\ \varepsilon^{l/2}$. De aici

$$d\tau(\varepsilon) = \text{const.}\ \varepsilon^{l/2-1}\, d\varepsilon$$

și distribuția de probabilitate pentru energie este

$$dw_\varepsilon = Ae^{-\frac{\varepsilon}{T}} \varepsilon^{l/2-1}\, d\varepsilon.$$

Determinînd A din condiția de normare, găsim

$$dw_\varepsilon = \frac{1}{T^{l/2}\Gamma(l/2)} e^{-\frac{\varepsilon}{T}} \varepsilon^{l/2-1}\, d\varepsilon. \qquad (44.3)$$

Problemă

Să se găsească capacitatea calorică a unui gaz ideal în cazul ultrarelativist (energia particulei este legată de impulsul ei prin relația $\varepsilon = cp$, c fiind viteza luminii).

Soluție. Conform cu (41.5) avem

$$F = -NT \ln \frac{eV}{N(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty e^{-cp/T} 4\pi p^2\, dp.$$

Efectuînd integrarea, obținem

$$F = -NT \ln \frac{AVT^3}{N}$$

(A fiind o constantă). De aici obținem pentru capacitatea calorică, valoarea

$$c_v = 3,$$

cu 2 mai mare decît capacitatea calorică a unui gaz monoatomic nerelativist.

§ 45. Gazul ideal monoatomic

Calculul complet al energiei libere (și, de aici, a celorlalte mărimi termodinamice) a gazului ideal necesită calculul concret al sumei statistice care apare în argumentul logaritmului în formula (42.3)

$$Z = \sum_k e^{-\varepsilon_k'/T}.$$

Prin ε_k' în această formulă vom înțelege nivelele de energie ale atomului sau moleculei (excluzînd energia cinetică a mișcării de translație a particulei). Dacă sumarea se face pe toate nivelele de energie distincte, atunci trebuie avut în vedere faptul că nivelele pot fi degenerate și în acest caz termenul respectiv va intra în sumă de atîtea ori cîte stări au aceeași energie, adică de un număr de ori egal cu degenerarea nivelului. Notăm degenerarea cu g_k;

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

în legătură cu aceasta menționăm că multiplicitatea degenerescenței nivelului adesea se numește *pondere statistică* a acestuia. Omițînd pentru comoditate accentul la ε'_k, scriem suma statistică care ne interesează sub forma

$$Z=\sum_k g_k e^{-\varepsilon_k/T}. \tag{45.1}$$

Energia liberă a gazului este

$$F=-NT\ln\left[\frac{eV}{N}\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}Z\right]. \tag{45.2}$$

Trecînd la studiul gazelor monoatomice vom face următoarea observație foarte importantă. Pe măsură ce temperatura crește, va crește și numărul de atomi care se află în stări excitate, incluzînd și stările din spectrul continuu care corespund ionizării atomului. La temperaturi nu prea mari numărul de atomi ionizați din gaz este relativ mic. Este important să observăm totuși că gazul este deja aproape complet ionizat la temperaturi pentru care T este de ordinul de mărime a energiei de ionizare I_{ion} (și nu pentru $T\gg I_{ion}$; v. despre aceasta § 104). De aceea gazul neionizat are sens să fie examinat numai pentru temperaturi care satisfac condiția $T\ll I_{ion}$[1].

După cum se știe, termenii atomici (excluzînd structura lor fină) sînt dispuși astfel încît distanța de la nivelul fundamental pînă la primul nivel excitat este comparabilă cu energia de ionizare. Astfel, pentru temperaturi pentru care $T\ll I_{ion}$ gazul nu va conține nici atomi ionizați și nici atomi excitați și putem considera că toți atomii se află în starea lor fundamentală.

Să considerăm mai întîi cazul simplu al atomilor care în starea lor normală (fundamentală) nu au nici moment orbital, nici spin ($L=S=0$); această situație se întîlnește, de exemplu, la atomii gazelor nobile. Nivelul fundamental nu este atunci degenerat și suma statistică se reduce la un singur termen: $Z=\exp(-\varepsilon_0/T)$. Pentru gazele monoatomice se presupune, de obicei, $\varepsilon_0=0$, adică se măsoară energia de la energia stării fundamentale a atomului; atunci $Z=1$. Scriind logaritmul în (45.2) ca o sumă de mai mulți termeni, obținem pentru energia liberă o expresie de tipul (43.1) cu o capacitate calorică constantă egală cu

$$c_v=\frac{3}{2} \tag{45.3}$$

și o constantă chimică

$$\zeta=\frac{3}{2}\ln\frac{m}{2\pi\hbar^2} \tag{45.4}$$

(*O. Sackur, H. Tetrode,* 1912).

Valoarea obținută pentru capacitatea calorică este în întregime datorată gradelor de libertate de translație cu o valoare de 1/2 pentru fiecare grad de libertate; reamintim că mișcarea de translație a particulelor gazului este întotdeauna cvasiclasică. „Gradele de libertate electronice" în condițiile

[1] Pentru diferiți atomi valorile temperaturii I_{ion}/k se află între $5\cdot10^4$ K (la atomii metalelor alcaline) și $28\cdot10^4$ K (la heliu).

date (lipsa în gaz a atomilor excitați), natural nu au nici un efect asupra mărimilor termodinamice[1].

Expresiile obținute ne permit să introducem un criteriu pentru aplicabilitatea statisticii Boltzmann. În această statistică se presupune că numerele medii de ocupare sînt mici

$$\bar{n}_k = e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \ll 1$$

[v. (37.1)]. Evident, este suficient că cerem îndeplinirea condiției

$$e^{\mu/T} \ll 1.$$

Pentru potențialul chimic $\mu = \Phi/N$ avem din (43.3), cu valorile lui c_v și ζ date de (45.3—4),

$$\mu = T \ln \left[\frac{P}{T^{5/2}} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \right)^{3/2} \right] = T \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \right]. \tag{45.5}$$

Obținem prin urmare criteriul

$$\frac{N}{V} \left(\frac{\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \ll 1. \tag{45.6}$$

Această condiție cere ca, pentru o temperatură dată, gazul să fie suficient de rarefiat. Introducînd valori numerice se vede că, de fapt, pentru toate gazele atomice (și moleculare) această condiție ar putea să nu fie îndeplinită numai pentru astfel de densități ale gazelor pentru care interacția între particule începe să fie importantă și gazul, în acest caz, nu mai poate fi tratat ca ideal.

Este util să indicăm o interpretare simplă a criteriului obținut. Deoarece majoritatea atomilor au o energie de ordinul lui T și deci impulsul de ordinul $\sim\sqrt{mT}$, putem afirma că toți atomii ocupă în spațiul fazelor un volum $\sim V(mT)^{3/2}$. Acestui volum îi corespund $\sim V(mT)^{3/2}/\hbar^3$ stări cuantice. În cazul statisticii Boltzmann acest număr trebuie să fie mare față de numărul de particule N, de unde rezultă și (45.6).

În sfîrșit să facem și următoarea observație. Formulele obținute în acest paragraf contrazic teorema lui Nernst: nici entropia și nici capacitatea calorică nu tind către zero la $T=0$. Trebuie avut în vedere totuși că, în condițiile în care se aplică teorema lui Nernst, toate gazele reale la temperaturi suficient de joase sînt deja condensate. Într-adevăr, teorema lui Nernst cere ca entropia corpului, pentru o valoare dată a volumului acestuia, să tindă către zero la $T=0$. Dar cînd $T\to 0$ presiunea de vapori a oricărei substanțe devine arbitrar de mică, astfel încît o cantitate dată și finită de substanță, într-un volum dat și finit, nu poate rămîne în stare gazoasă cînd $T\to 0$.

[1] „Partea electronică" a mărimilor termodinamice, se înțelege, în nici un caz nu poate fi tratată clasic. Reamintim, în legătură cu aceasta, faptul că (și aceasta a fost subînțeles mai sus) în statistica clasică atomii trebuie priviți ca particule care nu au structură internă. Imposibilitatea de a aplica fenomenelor intraatomice o statistică bazată pe mecanica clasică apare o dată mai mult la absurditatea la care s-ar ajunge prin introducerea în formula clasică a energiei de interacție dintre electroni și nucleul atomic. Această energie are forma $-a/r$, unde r este distanța electronului la nucleu, iar a o constantă. Am obține atunci în distribuție factorul $\exp(a/rT)$ care, pentru $r=0$, devine infinit; aceasta ar însemna că la echilibru termodinamic toți electronii ar trebui să „cadă" în nucleu.

Dacă considerăm un model al unui gaz, care în principiu ar putea să existe și care ar fi format din particule ce se resping reciproc, atunci, deși un astfel de gaz nu ar condensa niciodată, statistica Boltzmann nu mai este valabilă la temperaturi suficient de joase; aplicarea statisticilor Fermi sau Bose duce, așa cum vom vedea mai tîrziu, la expresii care satisfac teorema Nernst.

§ 46. Gazul monoatomic. Influența momentului electronic

Dacă în starea fundamentală a atomului, unul din momentele unghiulare L sau S diferă de zero, atunci, ca și mai sus, starea fundamentală nu are structură fină. De fapt, lipsa structurii fine a nivelului fundamental este legată întotdeauna de anularea momentului orbital L; spinul S poate totuși să fie diferit de zero (de exemplu, atomii din vaporii metalelor alcaline).

Nivelul care are spinul S are un grad de degenerare egal cu $2S+1$. Singura deosebire față de cazul discutat în paragraful precedent este că suma statistică Z va fi acum egală cu $2S+1$ (în loc de 1) și, ca un rezultat, constanta chimică (45.4) crește cu mărimea[1]

$$\zeta_S = \ln(2S+1). \tag{46.1}$$

Dacă termenul fundamental al atomului are structură fină, atunci trebuie să avem în vedere faptul că intervalele acestei structuri, în general vorbind, pot fi comparabile cu T; de aceea în suma statistică trebuie să fie luate în considerație toate componentele structurii fine a termenului fundamental.

După cum se știe, componentele structurii fine se deosebesc prin valorile momentului cinetic total al atomului (pentru aceleași valori ale momentului orbital L și a celui de spin S). Să notăm aceste nivele, pornind de la cel mai de jos dintre ele, prin ε_J. Fiecare nivel cu un J dat este $2J+1$ ori degenerat după direcția momentului cinetic total[2]. De aceea, suma statistică capătă forma

$$Z = \sum_J (2J+1) e^{-\varepsilon_J/T} \tag{46.2}$$

sumarea făcîndu-se pe toate valorile posibile ale lui J (la un L și S date). Pentru energia liberă obținem

$$F = -NT \ln\left[\frac{eV}{N}\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \sum_J (2J+1) e^{-\varepsilon_J/T}\right]. \tag{46.3}$$

---

[1] Pentru referință să scriem aici potențialul chimic al unui gaz ideal monoatomic care are ponderea statistică (gradul de degenerare) g al stării fundamentale

$$\mu = T \ln\left[\frac{P}{gT^{5/2}}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m}\right)^{3/2}\right] = T \ln\left[\frac{N}{gV}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT}\right)^{3/2}\right]. \tag{46.1 a}$$

Această formulă este valabilă și pentru un gaz Boltzmann compus din particule elementare. Pentru un gaz electronic $g=2$.

[2] Presupunem că în atom avem așa- numitul cuplaj Russell-Saunders. Vezi vol. III, § 72.

Această expresie se simplifică mult în două cazuri limită. Să presupunem că temperatura este așa de ridicată încît T este mare în raport cu oricare dintre intervalele structurii fine

$$T \gg \varepsilon_J.$$

Atunci putem pune $e^{-\varepsilon_J/T} \approx 1$ și Z se reduce simplu la numărul de componente ale structurii fine $(2S+1)(2L+1)$. Expresia pentru energia liberă va conține, ca și mai sus, capacitatea calorică constantă $c_v = 3/2$, în timp ce la constanta chimică (45.4) se va adăuga mărimea

$$\zeta_{SL} = \ln (2S+1)(2L+1). \qquad (46.4)$$

Aceleași expresii pentru mărimile termodinamice (cu un ζ diferit) se obțin și în cazul limită opus, cînd T este mic în comparație cu intervalele structurii fine[1]. În acest caz, în suma (46.2) se pot omite toți termenii, excepțîndu-l pe cel cu $\varepsilon_J = 0$ (componenta cea mai joasă a structurii fine, adică nivelul fundamental al atomului). Ca rezultat, termenul adițional la (45.4) pentru constanta chimică va fi

$$\zeta_J = \ln (2J+1) \qquad (46.5)$$

unde J este momentul cinetic total al atomului în starea lui fundamentală.

Astfel, dacă starea fundamentală a atomului are structură fină, capacitatea calorică a gazului are aceeași valoare, constantă, atît la temperaturi înalte cît și la temperaturi joase, iar la temperaturi intermediare depinde de temperatură trecînd printr-un maxim. Nu trebuie totuși să uităm că, pentru gazele despre care poate fi vorba aici (vaporii metalelor grele, oxigenul atomic și al.), este important numai domeniul temperaturilor înalte unde capacitatea calorică este deja constantă.

Pînă aici am neglijat faptul că atomul poate avea un spin nuclear i diferit de zero. După cum se știe, prezența spinului nuclear duce la așa-numita structură hiperfină a nivelelor atomice. Totuși, intervalele acestei structuri sînt atît de mici încît le putem considera neglijabile în raport cu T la toate temperaturile la care gazul poate exista ca atare[2]. Ca urmare, în calculul sumei statistice se poate ignora complet diferența în energie între componentele multipletului structurii hiperfine și să nu ținem cont de această despicare decît prin creșterea gradului de degenerare a tuturor nivelelor (deci și a sumei Z) de $2i+1$ ori. Corespunzător cu aceasta, energia liberă va conține un termen adițional „nuclear"

$$F_{nucl} = -NT \ln (2i+1). \qquad (46.6)$$

Acest termen nu modifică capacitatea calorică a gazului (energia corespunzătoare $E_{nucl} = 0$) și duce numai la o variație a entropiei cu $S_{nucl} = N \ln (2i+1)$, adică la variația constantei chimice cu $\zeta_{nucl} = \ln (2i+1)$.

[1] Cu titlu de exemplu menționăm că mărimile ε_J/k corespunzătoare tripletului stării fundamentale a atomului de oxigen sînt egale cu 230 K și 320 K, pentru componentele cvintetului termenului fundamental ele au valorile de 600 K pînă la 1 400 K, iar pentru dubletul termenului fundamental al clorului este 1 300 K.

[2] Temperaturile care corespund intervalelor structurii hiperfine a diferiților atomi se află între 0,1 K pînă la 1,5 K.

Datorită interacției extrem de slabe a spinului nuclear cu norul electronic, partea „nucleară" a mărimilor termodinamice de obicei nu joacă nici un rol în diferitele procese termice, simplificîndu-se peste tot din ecuațiile respective. Din acest motiv, vom proceda așa cum se obișnuiește în mod curent, prin omiterea acestor termeni, cu alte cuvinte, vom măsura entropia nu de la zero, ci pornind de la valoarea S_{nucl} determinată de spinii nucleari.

§ 47. Gazul biatomic cu molecule din atomi diferiți. Rotația moleculelor

Trecînd la calculul mărimilor termodinamice ale unui gaz biatomic, trebuie să subliniem de la bun început, că, așa cum nu are sens să considerăm un gaz monoatomic decît la temperaturi T mici în comparație cu energia de ionizare, tot așa un gaz biatomic nu poate fi tratat ca atare decît la temperaturi T mici în comparație cu energia de disociere a moleculei[1]. Aceasta ne duce la faptul că nu este necesar să tratăm decît termenul fundamental al moleculei.

Să începem cu studiul cazului celui mai important, cînd în starea sa electronică fundamentală molecula gazului nu are nici spin, nici moment orbital de rotație în raport cu axa sa ($S=0$, $\Lambda=0$); un astfel de termen electronic evident că nu are structură fină. În afară de aceasta trebuie să distingem între cazul moleculelor formate din atomi diferiți (și, desigur, și izotopi diferiți ai aceluiași element) și a moleculelor formate din atomi identici, ultimul caz prezentînd anumite particularități specifice. În acest paragraf vom considera că molecula este compusă din atomi diferiți.

Nivelele de energie ale unei molecule biatomice sînt determinate, într-o anumită aproximație, din trei contribuții independente: energia electronică (aici este inclusă și energia coulombiană de interacție a nucleelor în poziția lor de echilibru pe care o vom măsura de la suma energiilor atomilor separați), energia de rotație și energia de vibrație a atomilor în moleculă. Pentru termenul electronic de singlet, aceste nivele de energie pot fi scrise sub forma (v. vol. III, § 82).

$$\varepsilon_{vK}=\varepsilon_0+\hbar\omega\left(v+\frac{1}{2}\right)+\frac{\hbar^2}{2I}K(K+1). \tag{47.1}$$

Aici ε_0 este energia electronică, $\hbar\omega$ cuanta de vibrație, v numărul cuantic al oscilatorului, K numărul cuantic de rotație (momentul de rotație al moleculei), $I=m'r_0^2$ momentul de inerție al moleculei [$m'=m_1m_2/(m_1+m_2)$ este masa redusă a ambilor atomi, iar r_0 valoarea de echilibru a distanței dintre nuclee].

Cînd introducem expresia (47.1) în suma statistică aceasta se separă, evident, în trei factori independenți

$$Z=e^{-\varepsilon_0/T}Z_{rot}Z_{vib} \tag{47.2}$$

[1] Indicăm cu titlu de exemplu temperaturile I_{dis}/k pentru anumite molecule biatomice: H_2 : 52 000 K; N_2 : 113 000 K; O_2 : 59 000 K; Cl_2 : 29 000 K; NO : 61 000 K; CO : 98 000 K.

unde sumele de „rotație" și „vibrație" se determină cu formulele

$$Z_{rot}=\sum_{K=0}^{\infty}(2K+1)\exp\left[-\frac{\hbar^2}{2TI}K(K+1)\right] \tag{47.3}$$

$$Z_{vib}=\sum_{v=0}^{\infty}\exp\left[-\frac{\hbar\omega}{T}\left(v+\frac{1}{2}\right)\right], \tag{47.4}$$

iar factorul $2K+1$ din Z_{rot} ține cont de degenerarea nivelului de rotație după direcția lui K. Corespunzător, energia liberă se reprezintă sub forma unei sume de trei termeni

$$F=-NT\ln\left[\frac{eV}{N}\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right]+F_{rot}+F_{vib}+N\varepsilon_0 \tag{47.5}$$

($m=m_1+m_2$ este masa moleculei). Primul termen poate fi numit *termen de translație* F_{tran} (deoarece el este determinat de gradele de libertate de translație ale moleculei), iar

$$F_{rot}=-NT\ln Z_{rot},\quad F_{vib}=-NT\ln Z_{vib} \tag{47.6}$$

sînt termenii de *rotație* și de *vibrație*. Termenul de translație este întotdeauna dat de o expresie de tipul (43.2) cu o capacitate calorică constantă $c_{tran}=3/2$ și o constantă chimică

$$\zeta_{tran}=\frac{3}{2}\ln\frac{m}{2\pi\hbar^2}. \tag{47.7}$$

Capacitatea calorică totală (raportată la o moleculă) a gazului se va scrie ca suma diverșilor termeni

$$c_v=c_{tran}+c_{rot}+c_{vib},\quad c_p=c_{tran}+c_{rot}+c_{vib}+1, \tag{47.8}$$

fiecare dintre aceștia fiind legat de excitarea termică a mișcării de translație a moleculei, de rotația sa și de vibrația atomilor în interiorul moleculei.

Să ne ocupăm acum de calculul părții de rotație a energiei libere. Dacă temperatura este așa de mare încît

$$T\gg\frac{\hbar^2}{2I}$$

(„cuanta de rotație" $\hbar^2/2I$ este mică în comparație cu T)[1], atunci în suma (47.3) un rol esențial îl vor juca termenii cu K mare. Dar pentru valori mari ale lui K rotația moleculei este cvasiclasică. De aceea, în acest caz suma statistică Z_{rot} poate fi înlocuită cu expresia clasică corespunzătoare

$$Z_{rot}=\int e^{-\varepsilon(\mathbf{M})/T}\,d\tau_{rot} \tag{47.9}$$

unde $\varepsilon(\mathbf{M})$ este expresia clasică a energiei cinetice de rotație ca funcție de momentul de rotație $\mathbf{M}$. Introducînd un sistem de coordonate ξ, η, ζ care se rotește o dată cu molecula, luînd axa ζ după axa moleculei și ținînd cont

[1] De fapt această condiție este întotdeauna îndeplinită pentru toate gazele, cu excepția celor doi izotopi ai hidrogenului. Ca exemplu dăm valorile lui $\hbar^2/2I$ pentru cîteva molecule: H_2: 85,4°; D_2: 43°; HD: 64°; N_2: 2,9°; O_2: 2,1°; Cl_2: 0,36°; NO: 2,4°; HCl: 15,2°.

de faptul că o moleculă biatomică are două grade de libertate de rotație, iar momentul de rotație al unei molecule liniare este perpendicular pe axa acesteia, scriem

$$\varepsilon(\mathrm{M}) = \frac{1}{2I}(M_\xi^2 + M_\eta^2)$$

Elementul $d\tau_{rot}$ este egal cu produsul elementelor diferențiale $dM_\xi dM_\eta$ și cu elementele diferențiale ale „coordonatelor generalizate", adică al unghiurilor de rotație[1] în jurul axelor ξ și η, $d\varphi_\xi\, d\varphi_\eta$, împărțit la $(2\pi\hbar)^2$. Însă produsul a două rotații infinitezimale în jurul axelor ξ și η este simplu un element de unghi solid corespunzător direcției celei de a treia axe ζ, integrarea după unghiul solid dă simplu 4π. În acest fel avem[2]

$$Z_{rot} = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^2} \int_{-\infty}^{+\infty}\int \exp\left[-\frac{1}{2TI}(M_\xi^2 + M_\eta^2)\right] dM_\xi\, dM_\eta = \frac{2I}{\hbar^2}\, T.$$

De aici obținem energia liberă

$$F_{rot} = -NT \ln T - NT \ln \frac{2I}{\hbar^2}. \qquad (47.10)$$

Astfel, la temperaturi suficient de înalte, partea rotațională a capacității calorice este constantă și egală cu $c_{rot} = 1$, în concordanță cu rezultatele generale obținute în § 44 pentru cazul clasic (1/2 pentru fiecare grad de libertate de rotație). Partea rotațională a constantei chimice este egală cu $\zeta_{rot} = \ln(2I/\hbar^2)$. Vom vedea mai jos că există un domeniu larg de temperaturi pentru care este îndeplinită condiția $T \gg \hbar^2/2I$ și pentru care partea de vibrație a energiei libere — și împreună cu ea și partea de vibrație a capacității calorice — este neimportantă. În acest domeniu capacitatea calorică a gazului biatomic este egală cu $c_v = c_{tran} + c_{rot}$, adică

$$c_v = 5/2, \quad c_p = 7/2 \qquad (47.11)$$

iar constanta chimică $\zeta = \zeta_{tran} + \zeta_{rot}$ este

$$\zeta = \ln\left[\frac{2I}{\hbar^5}\left(\frac{m}{2\pi}\right)^{3/2}\right]. \qquad (47.12)$$

În cazul limită invers al temperaturilor joase

$$T \ll \hbar^2/2I$$

este suficient să păstrăm primii doi termeni în sumă

$$Z_{rot} = 1 + 3e^{-\hbar^2/IT}$$

---

[1] Trebuie să avem în vedere faptul că o astfel de notație este, într-un anumit sens, simbolică deoarece $d\varphi_\xi$ și $d\varphi_\eta$ nu sînt diferențiale totale ale nici unei funcții de poziția axei.

[2] Această valoare Z_{rot} se mai poate obține și în alt mod: presupunînd numerele K care intră în suma (47.3) ca fiind mari, putem transforma suma în integrală și avem

$$Z_{rot} \approx \int_0^\infty 2K \exp\left(-\frac{K^2\hbar^2}{2IT}\right) dK = \frac{2TI}{\hbar^2}$$

și pentru energia liberă obținem, în aceeași aproximație,

$$F_{rot} = -3NTe^{-\hbar^2/IT}. \tag{47.13}$$

De aici găsim entropia

$$S_{rot} = \frac{3N\hbar^2}{IT} e^{-\hbar^2/IT} \left(1 + \frac{IT}{\hbar^2}\right) \tag{47.14}$$

și capacitatea calorică

$$c_{rot} = 3N \left(\frac{\hbar^2}{IT}\right)^2 e^{-\hbar^2/IT}. \tag{47.15}$$

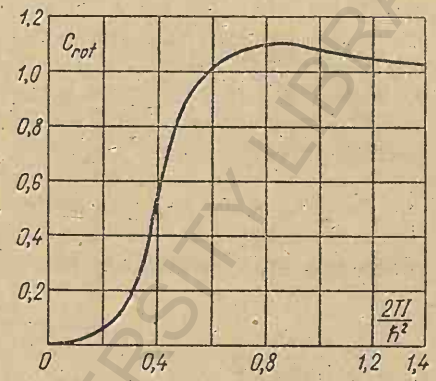


Fig. 4.

Astfel, entropia și capacitatea calorică de rotație a gazului la $T \to 0$ tinde către zero după o lege exponențială. Prin urmare, la temperaturi joase gazul biatomic se comportă ca un gaz monoatomic; atît capacitatea calorică cît și constanta sa chimică au aceleași valori pe care le-ar avea un gaz monoatomic format din particule de masă m.

În cazul general al temperaturilor arbitrare, suma prin care se exprimă Z_{rot} trebuie calculată numeric. În figura 4 se prezintă graficul lui c_{rot} ca funcție de $2TI/\hbar^2$. Capacitatea calorică de rotație are un maxim, egal cu 1,1 pentru $T = 0{,}81\ (\hbar/2I)$, după care se apropie asimptotic de valoarea clasică 1[1].

§ 48. Gazul biatomic cu molecule din atomi identici. Rotația moleculelor

Moleculele biatomice formate din atomi identici prezintă anumite particularități, care necesită modificarea unor rezultate obținute în paragraful precedent.

Mai întîi de toate să ne oprim la cazul limită al temperaturilor înalte, cînd este permisă o descriere clasică. Deoarece cele două nuclee din moleculă sînt identice, cele două poziții opuse ale axei moleculei (care se disting numai prin permutarea nucleelor) corespund acum la una și aceeași stare fizică a moleculei. Din acest motiv, integrala statistică clasică (47.9) trebuie să fie împărțită la 2. Aceasta va duce la modificarea constantei chimice, care va deveni egală cu

$$\zeta_{rot} = \ln \frac{I}{\hbar^2}; \tag{48.1}$$

[1] Se poate obține o dezvoltare asimptotică a mărimilor termodinamice pentru valori mari ale lui $2TI/\hbar^2$. Pentru capacitatea calorică primii doi termeni ai dezvoltării sînt egali cu

$$c_{rot} = 1 + \frac{1}{45}\left(\frac{\hbar^2}{2TI}\right)^2.$$

Trebuie, totuși, avut în vedere faptul că această dezvoltare dă o aproximație proastă pentru funcția $c_{rot}(T)$.

ca urmare va dispare factorul 2 din argumentul logaritmului în suma $\zeta_{tran}+\zeta_{rot}$ dată de (47.12).

Modificări mult mai importante trebuie făcute la temperaturi la care este necesară tratarea cuantică. Deoarece, în practică, întreaga problemă este de interes numai pentru aplicațiile ei la cei doi izotopi ai hidrogenului (H_2 și D_2), ne vom limita în cele ce urmează numai la aceste gaze. După cum se știe (v. vol. III, § 86) simetria cuantică implicată de nuclee, cere ca în starea electronică $^1\Sigma_g^+$ (termenul fundamental al moleculei de hidrogen) nivelele de rotație cu valori pare sau impare ale lui K să aibă grade diferite de degenerare în raport cu spinul nuclear: nivelele cu K par (impar) apar numai pentru un spin total par (sau impar) al celor două nuclee și au multiplicitățile relative date de

$$g_g=\frac{i}{2i+1}, \quad g_u=\frac{i+1}{2i+1}$$

pentru un spin semiîntreg sau

$$g_g=\frac{i+1}{2i+1}, \quad g_u=\frac{i}{2i+1}$$

pentru i întreg.

Pentru hidrogen s-a adoptat terminologia ca moleculele aflate în stări cu pondere statistică nucleară mai mare să se numească molecule de ortohidrogen, iar cele în stări cu pondere mai mică — molecule de parahidrogen. Astfel, pentru moleculele de H_2 și D_2 avem următoarele valori ale ponderilor statistice:

$$H_2(i=1/2)\begin{cases}\text{orto} & g_u=3/4\\ \text{para} & g_g=1/4\end{cases} \qquad D_2(i=1)\begin{cases}\text{orto} & g_u=2/3\\ \text{para} & g_g=1/3.\end{cases}$$

Indicele g semnifică faptul că molecula are un spin nuclear total par (0 pentru H_2; 0, 2 pentru D_2) și moment de rotație K par; indicele u arată că spinul nuclear total este impar (1 pentru H_2 și D_2) și valori impare pentru K.

Moleculele formate din atomi diferiți au aceeași multiplicitate de spin pentru toate nivelele de rotație și a ține cont de această degenerare înseamnă a modifica constanta chimică, fapt care este de mică importanță; din contră, în cazul nucleelor identice aceasta duce la modificarea a înseși sumei de stare, care acum trebuie scrisă sub forma[1]

$$Z_{rot}=g_gZ_g+g_uZ_u \tag{48.2}$$

unde

$$\begin{aligned} Z_g&=\sum_{K=0,2,\ldots}(2K+1)\exp\left[-\frac{\hbar^2}{2IT}K(K+1)\right]\\ Z_u&=\sum_{K=1,3,\ldots}(2K+1)\exp\left[-\frac{\hbar^2}{2IT}K(K+1)\right]. \end{aligned} \tag{48.3}$$

[1] Normarea considerată aici a ponderilor statistice nucleare (astfel încît $g_u+g_g=1$) înseamnă că măsurăm entropia de la valoarea $\ln(2i+1)^2$ în concordanță cu regula adoptată la sfîrșitul § 46.

În mod corespunzător se modifică și energia liberă

$$F_{rot} = -NT \ln (g_g Z_g + g_u Z_u) \qquad (48.4)$$

și asemănător celelalte mărimi termodinamice. La temperaturi înalte

$$Z_g \approx Z_u \approx \frac{1}{2} Z_{rot} = \frac{IT}{\hbar^2},$$

așa încît obținem pentru energia liberă expresia clasică precedentă.

Cînd $T \to 0$ suma Z_g tinde către unitate, iar Z_u tinde exponențial către zero; prin urmare, la temperaturi joase gazul se comportă ca un gaz monoatomic (capacitatea calorică $c_{rot}=0$), iar la constanta sa chimică trebuie să adăugăm partea nucleară, egală cu $\zeta_{nucl} = \ln g_g$.

Formulele scrise mai sus se referă, evident, la un gaz care se află în echilibru termic total. Pentru un astfel de gaz raportul cantităților de para- și ortohidrogen este o funcție determinată de temperatură și care, conform distribuției Boltzmann, este

$$x_{H_2} = \frac{N_{orto\text{-}H_2}}{N_{para\text{-}H_2}} = \frac{g_u Z_u}{g_g Z_g} = \frac{3Z_u}{Z_g}, \quad \frac{1}{x_{D_2}} = \frac{N_{orto\text{-}D_2}}{N_{para\text{-}D_2}} = \frac{g_g Z_g}{g_u Z_u} = \frac{2Z_g}{Z_u}. \qquad (48.5)$$

Pe măsură ce temperatura crește de la 0 la ∞ raportul x_{H_2} variază de la 0 la 3, iar x_{D_2} de la 0 la 1/2 (la $T=0$ toate moleculele, se înțelege, se află în starea cu cel mai mic K, adică $K=0$, ceea ce corespunde la para-H_2 pur sau orto-D_2 pur).

Este, totuși, necesar să avem în vedere faptul că probabilitatea de variație a spinului la ciocnirea moleculelor este foarte mică. Ca urmare, moleculele de para- și ortohidrogen se comportă în practică ca modificări diferite ale hidrogenului, care nu pot trece una în alta[1]. Ca rezultat în practică avem de-a face nu cu un gaz în echilibru, ci cu un amestec de neechilibru al modificărilor orto- și para-, ale căror cantități relative au valori fixe, date[2]. Energia liberă a unui astfel de amestec este egală cu suma energiilor libere ale ambelor componente.

În particular, pentru $x=\infty$ (orto-H_2 pur sau para-D_2 pur) avem

$$F_{rot} = -NT \ln g_u Z_u.$$

Pentru temperaturi joase ($\hbar^2/2IT \gg 1$) în Z_u putem păstra numai primul termen al sumei, astfel că $Z_u = 3 \exp(-\hbar^2/IT)$ și energia liberă este

$$F_{rot} = N \frac{\hbar^2}{T} - NT \ln 3g_u.$$

Aceasta înseamnă că gazul se va comporta ca un gaz monoatomic ($c_{rot}=0$); constanta chimică capătă un termen suplimentar egal cu $\ln(3g_u)$, iar la energie apare termenul constant $N\hbar^2/I$, datorită energiei de rotație a tuturor moleculelor cu $K=1$.

---

[1] În lipsa unor catalizatori speciali.

[2] Pentru un gaz obișnuit, care se găsește timp îndelungat la temperatura camerei, acest raport este egal cu $x_{H_2}=3$, $x_{D_2}=1/2$.

§ 49. Gazul biatomic. Vibrația atomilor

Partea oscilatorie a mărimilor termodinamice ale gazului devine importantă la temperaturi mult mai înalte decît cele de rotație, deoarece distanța dintre nivelele de vibrație este mare în comparație cu distanțele dintre nivelele de rotație[1].

Vom presupune, totuși, că temperatura nu este atît de înaltă încît să fie excitate nivelele de vibrație foarte înalte. În aceste condiții oscilațiile atomilor sînt încă mici (și deci armonice) și nivelele de energie vor fi date de expresia obișnuită $\hbar\omega(v+1/2)$, folosită în (47.4).

Calculul sumei statistice de vibrație Z_{vib} (47.4) se face elementar. Ca urmare a convergenței rapide a seriei, sumarea se poate extinde pînă la $v=\infty$. Presupunem că energia se măsoară de la nivelul de vibrație cel mai de jos ($v=0$), adică vom include $\hbar\omega/2$ în constanta ε_0 din (47.1).

Avem atunci

$$Z_{vib}=\sum_{v=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega v/T}\,\frac{1}{1-e^{-\hbar\omega/T}}$$

de unde obținem pentru energia liberă

$$F_{vib}=NT\ln\left(1-e^{-\hbar\omega/T}\right), \tag{49.1}$$

pentru entropie

$$S_{vib}=-N\ln\left(1-e^{-\hbar\omega/T}\right)+\frac{N\hbar\omega}{T\left(e^{\hbar\omega/T}-1\right)}, \tag{49.2}$$

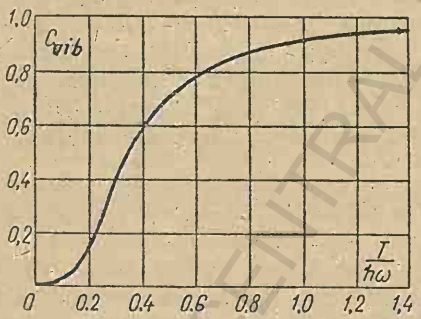


Fig. 5.

pentru energie

$$E_{vib}=\frac{N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/T}-1} \tag{49.3}$$

și capacitatea calorică

$$c_{vib}=\left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)^2\frac{e^{\hbar\omega/T}}{\left(e^{\hbar\omega/T}-1\right)^2}. \tag{49.4}$$

În figura 5 se reprezintă dependența lui c_{vib} de $T/\hbar\omega$.

La temperaturi joase ($\hbar\omega\gg T$) toate aceste mărimi tind exponențial către zero

$$F_{vib}=-NTe^{-\hbar\omega/T},\quad c_{vib}=\left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)^2 e^{-\hbar\omega/T}. \tag{49.5}$$

La temperaturi înalte ($\hbar\omega\ll T$) avem

$$F_{vib}=-NT\ln T+NT\ln\hbar\omega-N\frac{\hbar\omega}{2} \tag{49.6}$$

[1] Ca exemplu dăm valorile lui $\hbar\omega/k$ pentru cîteva gaze biatomice: H_2: 6 100 K; N_2: 3 340 K; O_2: 2 230 K; NO: 2 690 K; HCl: 4 140 K.

căreia îi corespunde o capacitate calorică constantă $c_{vib}=1$[1] și constanta chimică $\zeta_{vib}=-\ln(\hbar\omega)$.

Adăugînd la acestea și valorile (47.11), (47.12), găsim că la temperaturi $T\gg\hbar\omega$, capacitatea calorică totală a unui gaz biatomic este egală cu[2]

$$c_v=\frac{7}{2},\quad c_p=\frac{9}{2} \tag{49.7}$$

iar constanta chimică

$$\zeta=\ln\left[\frac{(2)I}{\omega\hbar^2}\left(\frac{m}{2\pi}\right)^{3/2}\right]. \tag{49.8}$$

În această formulă, pentru molecule formate din atomi identici, factorul (2) trebuie omis. Primii doi termeni ai dezvoltării lui E_{vib} sînt egali cu

$$E_{vib}=NT-\frac{1}{2}N\hbar\omega. \tag{49.9}$$

Apariția termenului constant $-\frac{1}{2}N\hbar\omega$ se datorește faptului că am măsurat energia pornind de la nivelul cuantic cel mai de jos (adică de la energia „oscilațiilor de zero"), în timp ce energia clasică se măsoară de la minimul energiei potențiale.

În sfîrșit, expresia (49.6) a energiei libere se poate obține și pe cale clasică, deoarece pentru $T\gg\hbar\omega$ sînt importante numai numerele cuantice v mari, pentru care mișcarea este cvasiclasică. Energia clasică a micilor oscilații cu frecvența ω are forma

$$\varepsilon_{vib}(p,q)=\frac{p^2}{2m'}+\frac{m'\omega^2q^2}{2}$$

(m' fiind masa redusă). Integrarea cu această expresie pentru ε dă pentru integrala statistică, valoarea

$$Z_{vib}=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}\int e^{-\varepsilon_{vib}/T}\,dp\,dq=\frac{T}{\hbar\omega} \tag{49.10}$$

care corespunde cu (49.6)[3] (avînd în vedere rapida convergență a integrandului, integrala după dq se poate extinde de la $-\infty$ la $+\infty$).

La temperaturi suficient de înalte, cînd sînt excitate nivelele cu v mare, efectele anarmonice și interacția între vibrația și rotația moleculei pot deveni importante (aceste efecte sînt, în principiu, de același ordin de mărime). Deoarece v este mare, corecția respectivă la funcțiile termodinamice poate fi obținută pe cale clasică.

Considerăm molecula ca un sistem mecanic de două particule care interacționează prin intermediul energiei potențiale $U(r)$, considerată în sistemul centrului de masă. Energia (funcția lui Hamilton), care descrie în termeni

---

[1] Din nou în concordanță cu rezultatele clasice din § 44.

[2] După cum se vede din fig. 5, c_{vib} într-adevăr se apropie de valoarea sa limită 1 deja pentru $T\approx\hbar\omega$ (astfel încît, pentru $T/\hbar\omega=1$, avem $c_{vib}=0{,}93$). Practic, condiția de aplicabilitate a expresiei clasice este $T\gg\hbar\omega/3$.

[3] Aceeași expresie se obține dacă se înlocuiește sumarea după v cu integrarea după dv.

clasici exacți rotația și vibrația moleculei, este suma energiei cinetice (energia unei particule de masă redusă m') și a energiei potențiale $U(r)$. Integrala statistică, după ce s-a integrat pe impulsuri, se reduce la integrala după coordonate

$$\int e^{-U(r)/T} dV$$

ar în urma integrării după unghiuri (în coordonate sferice) rămîne integrala

$$\int_0^\infty e^{-U(r)/T} r^2 dr.$$

Aproximația care corespunde oscilațiilor armonice și rotațiilor independente ale moleculei se obține dacă se presupune că $U(r) = U_0 + \frac{1}{2} m' \omega^2 (r - r_0)^2$ și în integrală se înlocuiește factorul r^2 cu r_0^2, unde r_0 este distanța de echilibru dintre cei doi atomi, $U_0 = U(r_0)$. Pentru a lua în considerație oscilațiile anarmonice și interacția lor cu rotația, vom scrie acum

$$U(r) = U_0 + \frac{m' \omega^2 r_0^2}{2} (\xi^2 - \alpha \xi^3 + \beta \xi^4) \qquad (49.11)$$

[$\xi = (r/r_0) - 1$, α și β sînt constante[1]] și apoi dezvoltăm integrandul după puterile lui ξ, după ce am separat factorul

$$\exp\left\{-\frac{1}{T}\left(U_0 + \frac{1}{2} m' \omega^2 r_0^2 \xi^2\right)\right\}$$

În dezvoltare nu vom păstra decît termenii care dau după integrare numai următoarea putere a lui T față de termenul principal; integrarea după $d\xi$ se face de la $-\infty$ la $+\infty$. Termenul de ordinul zero al dezvoltării dă valoarea obișnuită a integralei statistice, iar toți ceilalți corecția căutată. Omițînd calculele intermediare, vom scrie direct rezultatul final pentru corecțiile la energia liberă

$$F_{an} = -NT^2 \frac{1}{2I\omega^2} \left[1 + 3\alpha - \frac{3}{2}\beta + \frac{15}{8}\alpha^2\right]. \qquad (49.12)$$

Astfel efectul anarmonicității oscilațiilor (și interacția lor cu rotația) duce la o corecție în energia liberă proporțională cu pătratul temperaturii. Corespunzător cu aceasta, în capacitatea calorică va apare un termen proporțional cu temperatura.

§ 50. Gazul biatomic. Influența spinului electronic

Anumite molecule (e adevărat, nu prea multe) au, în starea lor electronică fundamentală, un moment unghiular orbital sau de spin diferit de zero.

Existența unui moment unghiular orbital Λ diferit de zero duce, așa cum se știe, la o degenerare dublă a termenului electronic corespunzător

[1] Aceste constante pot fi exprimate prin constantele spectroscopice ale moleculei (v. III, § 82).

celor două orientări posibile ale acestui moment unghiular în raport cu axa moleculei[1]. Aceasta va afecta mărimile termodinamice ale gazului în sensul că, datorită dublării sumei statistice, la constanta chimică trebuie să adăugăm mărimea

$$\zeta_\Lambda = \ln 2. \tag{50.1}$$

Prezența unui spin S nenul duce la despicarea nivelului în $2S+1$ subnivele; intervalele acestei structuri fine sînt, totuși, așa de mici (pentru $\Lambda=0$) încît ele pot fi neglijate în calculul mărimilor termodinamice. Singurul efect al prezenței spinului este creșterea gradului de degenerare a tuturor termenilor cu factorul $2S+1$. Corespunzător cu aceasta, constanta chimică va căpăta termenul adițional

$$\zeta_S = \ln (2S+1). \tag{50.2}$$

Structura fină care apare atunci cînd $S\neq 0$, $\Lambda\neq 0$, cere un studiu special. În acest caz, intervalele structurii fine au astfel de valori încît este necesar să se țină cont de această structură atunci cînd calculăm funcțiile termodinamice. Vom deduce aici formulele pentru cazul unui termen de dublet electronic[2]. Fiecare componentă a dubletului electronic are structura sa de vibrație și de rotație, parametrii respectivi pentru ambele componente putînd fi considerați egali. De aceea în suma statistică (47,2) apare încă un factor

$$Z_{el} = g_0 + g_1 e^{-\Delta/T}$$

unde g_0 și g_1 sînt degenerările componentelor dubletului, Δ fiind distanța dintre ele. În acest fel la energia liberă se va adăuga termenul „electronic", egal cu

$$F_{el} = -NT \ln (g_0 + g_1 e^{-\Delta/T}). \tag{50.3}$$

Să scriem și capacitatea calorică „electronică" care trebuie adăugată la ceilalți termeni ai capacității calorice

$$c_{el} = \frac{(\Delta/T)^2}{\left[1+\frac{g_0}{g_1}e^{\Delta/T}\right]\left[1+\frac{g_1}{g_0}e^{-\Delta/T}\right]}. \tag{50.4}$$

La ambele limite $T\to 0$ și $T\to\infty$, c_{el} tinde, în mod normal, către zero și are un maxim la o temperatură $T\sim\Delta$.

Problemă

Să se determine corecția la energia liberă a oxigenului datorită primului termen electronic excitat al moleculei O_2 (v. nota de mai sus). Temperatura se consideră mare în raport cu cuanta de vibrație, dar mică în comparație cu distanța Δ dintre termenul $^3\Sigma$ și cel excitat $^1\Delta$.

---

[1] Riguros vorbind, se produce despicarea termenului în doi termeni (așa-numita dedublare Λ) situați la o distanță atît de mică încît poate fi ignorată.

[2] Un astfel de caz apare la NO; termenul electronic fundamental al moleculei NO este un dublet $\Pi_{1/2,\,3/2}$, cu lărgime, (în grade) $\Delta=178$ K. Ambele componente ale dubletului sînt dublu degenerate.

Cazul oxigenului este și mai special. Termenul electronic fundamental al moleculei O_2 este un triplet foarte îngust $^3\Sigma$, a cărui lărgime poate fi neglijată. Însă, accidental, termenul (excitat) următor $^1\Delta$ (dublu degenerat) se află relativ aproape $\Delta=113\,000$ K și el poate fi excitat la temperaturi înalte, influențînd astfel mărimile termodinamice.

Soluție. Suma statistică

$$Z=3\frac{T}{\hbar\omega}\frac{TI}{\hbar^2}+2e^{-\Delta/T}\frac{T}{\hbar\omega'}\frac{TI'}{\hbar^2}$$

unde primul și al doilea termen reprezintă sumele statistice pentru termenul fundamental și excitat, fiecare din acestea fiind un produs de factori electronici, de vibrație și de rotație. De aceea corecția la energia liberă este

$$F_{1\Delta}=-NT\ln\left(1+\frac{2\omega r_0'^2}{3\omega' r_0^2}e^{-\Delta/T}\right)\approx-NT\frac{2\omega r_0'^2}{3\omega' r_0^2}e^{-\Delta/T}$$

unde ω, r_0 și $\omega' r_0'$ sînt respectiv frecvențele și distanțele de echilibru între nuclee în stările electronice fundamentală și excitată.

§ 51. Gazul poliatomic

Energia liberă a unui gaz poliatomic, ca și a celui biatomic, poate fi exprimată ca o sumă de trei termeni — de translație, de rotație și de vibrație. Partea de translație, ca și mai sus, se caracterizează printr-o capacitate calorică și constantă chimică egale cu

$$c_{tran}=\frac{3}{2},\quad \zeta_{tran}=\frac{3}{2}\ln\frac{m}{2\pi\hbar^2}. \tag{51.1}$$

Datorită valorii mari a momentelor de inerție ale moleculei poliatomice (și, ca o consecință, valorii mici a cuantelor de rotație), rotația lor poate fi tratată întotdeauna clasic[1]. Molecula poliatomică are trei grade de libertate de rotație și, în cazul general, trei momente principale de inerție I_1, I_2, I_3; de aceea, energia cinetică de rotație este

$$\varepsilon_{rot}=\frac{M_\xi^2}{2I_1}+\frac{M_\eta^2}{2I_2}+\frac{M_\zeta^2}{2I_3} \tag{51.2}$$

unde ξ, η, ζ sînt coordonatele într-un sistem de axe rotitor, axele fiind îndreptate după axele principale ale moleculei (lăsăm deocamdată la o parte cazul moleculelor liniare). Această expresie trebuie introdusă în integrala statistică

$$Z_{rot}=\int' e^{-\varepsilon_{rot}/T}\,\mathrm{d}\tau_{rot} \tag{51.3}$$

unde

$$\mathrm{d}\tau_{rot}=\frac{1}{(2\pi\hbar)^2}\mathrm{d}M_\xi\,\mathrm{d}M_\eta\,\mathrm{d}M_\zeta\,\mathrm{d}\varphi_\xi\,\mathrm{d}\varphi_\eta\,\mathrm{d}\varphi_\zeta,$$

iar accentul la integrală înseamnă, ca de obicei, că integrarea trebuie să se facă numai după acele orientări ale moleculei care sînt distincte din punct de vedere fizic.

Dacă molecula are anumite axe de simetrie, rotația în jurul acestor axe se reduce la rearanjarea atomilor identici. Este clar că numărul orientărilor fizic indiscernabile ale moleculei este egal cu numărul rotațiilor permise în jurul axelor de simetrie (inclusiv rotația identică — rotația de 360°). Notînd

[1] Efectele cuantificării rotației ar putea fi observate numai la metan CH_4, unde ele ar putea să apară la temperaturi în jurul a 50 K (vezi problema de la sfîrșitul acestui paragraf).

acest număr[1] cu σ, putem face integrarea în (51.3) după toate orientările, împărțind apoi expresia rezultată la σ.

În produsul $d\varphi_\xi\, d\varphi_\eta\, d\varphi_\zeta$, al celor trei rotații infinitenzimale, putem privi $d\varphi_\xi\, d\varphi_\eta$ ca elementul do_ζ a unghiului solid pentru direcția axei ζ. Integrarea după do_ζ se face independent de integrarea după rotația $d\varphi_\zeta$ în jurul axei ζ și dă 4π. Integrarea după $d\varphi_\zeta$ mai dă încă 2π. Integrînd de asemenea și după $dM_\xi\, dM_\eta\, dM_\zeta$ (în limitele de la $-\infty$ la $+\infty$), obținem rezultatul

$$Z_{rot} = \frac{8\pi^2}{\sigma(2\pi\hbar)^3}(2\pi T)^{3/2}(I_1I_2I_3)^{1/2} = \frac{(2T)^{3/2}(\pi I_1I_2I_3)^{1/2}}{\sigma\hbar^3}.$$

De aici energia liberă

$$F = -\frac{3}{2}NT\ln T - NT\ln\frac{(8\pi I_1I_2I_3)^{1/2}}{\sigma\hbar^3}. \qquad (51.4)$$

Astfel, pentru capacitatea calorică avem (în acord cu § 44)

$$c_{rot} = \frac{3}{2} \qquad (51.5)$$

iar constanta chimică

$$\zeta_{rot} = \ln\frac{(8\pi I_1I_2I_3)^{1/2}}{\sigma\hbar^3}. \qquad (51.6)$$

Dacă toți atomii din moleculă sînt situați pe o dreaptă (moleculă liniară), atunci ea are, ca și molecula biatomică, două grade de libertate de rotație, și un singur moment de inerție I. Capacitatea calorică și constanta chimică ca și la gazul biatomic, sînt egale cu

$$c_{rot} = 1, \quad \zeta_{rot} = \ln\frac{2I}{\sigma\hbar^3} \qquad (51.7)$$

unde $\sigma = 1$ pentru molecule nesimetrice (de exemplu, NNO) și $\sigma = 2$ pentru molecule simetrice față de centrul lor (de exemplu, OCO).

Partea de vibrație a energiei libere a gazului poliatomic se calculează în mod asemănător ca în cazul gazului biatomic. Diferența constă numai în faptul că o moleculă poliatomică are nu unul, ci mai multe grade de libertate de vibrație. În particular, o moleculă cu n atomi (necoliniară) are, evident, $r_{vib} = 3n-6$ grade de libertate de vibrație; pentru molecula liniară formată din n atomi $r_{vib} = 3n-5$ (v. § 44). Numărul gradelor de libertate de vibrație determină numărul așa-numitelor oscilații normale ale moleculei, fiecăruia corespunzîndu-i frecvența sa ω_α (indicele α numără modurile normale). Trebuie avut în vedere că unele frecvențe ω_α pot coincide; în astfel de cazuri spunem că avem frecvențe multiple.

În aproximația armonică, cînd considerăm oscilațiile mici (numai astfel de temperaturi examinăm), toate modurile normale sînt independente și energia de vibrație este suma energiilor modurilor de vibrație separate. De aceea, suma statistică de vibrație se descompune într-un produs de sume statistice ale diferitelor oscilații, iar pentru energia liberă F_{vib} se obține o sumă de expresii de tipul (49.1)

$$F_{vib} = NT\sum_\alpha \ln\left(1-e^{-\hbar\omega_\alpha/T}\right). \qquad (51.8)$$

[1] Astfel la H_2O (triunghi isoscel) $\sigma=2$; la NH_3 (piramidă triunghiulară regulată) $\sigma=3$; la CH_4 (tetraedru) $\sigma=12$; la C_6H_6 (hexagon regulat) $\sigma=12$.

În această sumă fiecare frecvență intră de atîtea ori cît este multiplicitatea ei. Sume asemănătoare se obțin pentru partea oscilatorie a celorlalte mărimi termodinamice.

Fiecare din modurile normale, în cazul limită clasic ($T \gg \hbar\omega_\alpha$) dau o contribuție la capacitatea calorică, egală cu $c_{vib}^{(\alpha)} = 1$; pentru T mai mare decît cea mai mare dintre $\hbar\omega_\alpha$ s-ar obține

$$c_{vib} = r_{vib}. \tag{51.9}$$

În practică, totuși, această limită nu se atinge niciodată, deoarece moleculele poliatomice de obicei se disociază la temperaturi mult mai joase.

Diferitele frecvențe ω_α ale unei molecule poliatomice sînt de obicei întinse pe o gamă largă de valori. Pe măsură ce temperatura crește, diferite moduri normale „intră" gradat în joc și contribuie la capacitatea calorică. Aceasta are ca efect păstrarea aproape constantă a capacității calorice a gazelor poliatomice pe un domeniu larg de temperaturi.

Să reamintim acum efectul legat de transformarea oscilațiilor în rotații care au loc, de exemplu, la molecula de etan C_2H_6. Această moleculă este formată din două grupuri CH_3, care se află la o distanță determinată și sînt orientate unul față de altul într-un mod definit. Unul dintre modurile normale ale acestei molecule este un „mod de torsiune", în care un grup CH_3 se rotește față de celălalt. Cu creșterea energiei de vibrație, amplitudinea crește, pînă ce — la temperaturi suficient de înalte — vibrația se transformă într-o rotație liberă. Ca rezultat, contribuția acestui grad de libertate la capacitatea calorică, care are aproximativ valoarea 1 atunci cînd vibrația este în întregime excitată, începe să scadă dacă temperatura crește în continuare, tinzînd asimptotic la valoarea caracteristică pentru rotație de 1/2.

În sfîrșit, să mai subliniem și faptul că atunci cînd molecula are un spin S diferit de zero (de exemplu, moleculele NO_2, ClO_2) la constanta chimică se adaugă mărimea

$$\zeta_S = \ln(2S+1) \tag{51.10}$$

Problemă

Să se determine suma statistică pentru metan la temperaturi joase.

Soluție. După cum s-a indicat în nota de la pag. 142, la temperaturi suficient de joase calculul lui Z_{rot} pentru metan trebuie să se facă cuantic.

Molecula CH_4 are forma unui tetraedru și se rotește ca un titirez sferic, astfel că nivelele sale de rotație sînt date de $\frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$, unde I este valoarea comună a celor trei momente de inerție principale, J fiind numărul cuantic de rotație. Deoarece spinul nucleului H este $i = 1/2$, iar spinul nucleului atomului de carbon C^{12} este egal cu zero, spinul nuclear total al moleculei CH_4 poate fi egal cu 0, 1, 2 (ponderile statistice corespunzătoare fiind: 1, 3, 5; v. vol. III, § 105, problema 5). Pentru fiecare valoare dată a lui J există un număr definit de stări ce corespund la fiecare valoare a spinului nuclear. În tabelul următor sînt date aceste numere pentru primele cinci valori ale lui J:

Spinul nuclear	0	1	2
$J=0$	—	—	1
$J=1$	—	1	—
$J=2$	2	1	—
$J=3$	—	2	1
$J=4$	2	2	1

Valoarea sumei Z_{rot}, obținută prin luarea în considerare a degenerării totale după direcția momentului de rotație și de spin nuclear trebuie să fie împărțită la 16 dacă măsurăm entropia de la valoarea $\ln(2i+1)^4=\ln 16$ (a se compara cu nota de la pag. 136). Ca rezultat obținem

$$Z_{rot}=\frac{5}{16}+\frac{9}{16}e^{-\hbar^2/IT}+\frac{25}{16}e^{-3\hbar^2/IT}+\frac{77}{16}e^{-6\hbar^2/IT}+\frac{117}{16}e^{-10\hbar^2/IT}+\cdots$$

§ 52. Magnetismul gazelor

Corpul, situat într-un cîmp magnetic **H**, se caracterizează prin încă o mărime macroscopică — momentul magnetic $\mathcal{M}$ căpătat de el în cîmp. Pentru un gaz ideal acest moment este $\mathcal{M}=N\overline{m}$ (unde $\overline{m}$ este momentul magnetic mediu al fiecărei particule — atom sau moleculă), așa încît pentru calculul acestuia este necesar să examinăm comportarea în cîmp magnetic a particulelor separate ale gazului. Subliniem, de asemenea, faptul că deoarece magnetizarea mediului rarefiat — gazul, ca și densitatea acestuia sînt mici, putem neglija influența mediului asupra cîmpului, adică să considerăm că un cîmp care acționează asupra fiecărei particule coincide cu cîmpul extern **H**.

Variația hamiltonianului gazului la o variație mică $\delta\mathbf{H}$ a cîmpului extern este $\delta\hat{H}=-\hat{\mathcal{M}}\delta\mathbf{H}$, unde $\hat{\mathcal{M}}$ este operatorul momentului magnetic[1].

Conform formulei (15.11) [compară, de asemenea, cu (11.4)] în care prin parametrul λ trebuie să înțelegem aici cîmpul **H**, avem

$$\hat{\mathcal{M}}=-\left(\frac{\partial F}{\partial\mathbf{H}}\right)_{T,V,N}. \tag{52.1}$$

Pentru calculul energiei libere a gazului în cîmp magnetic trebuie să determinăm mai întîi corecția la nivelele de energie ale particulelor gazului, în prezența acestui cîmp; vom considera mai întîi cazul gazului monoatomic, Hamiltonianul atomului în cîmp magnetic este

$$\hat{H}=\hat{H}_0-\hat{m}\mathbf{H}+\frac{e^2}{8m}\sum_a[\mathbf{H}\mathbf{r}_a]^2 \tag{52.2}$$

unde $\hat{H}_0$ este hamiltonianul atomului în lipsa cîmpului, e și m sarcina și masa electronului, $\mathbf{r}_a$ coordonatele electronilor (sumarea făcîndu-se pe toți electronii atomului), $\hat{m}=-\beta(2\hat{\mathbf{S}}+\hat{\mathbf{L}})$ operatorul momentului magnetic „propriu" al atomului [$\hat{\mathbf{S}}$ și $\hat{\mathbf{L}}$ sînt operatorii spinului și momentului cinetic ai atomului, $\beta=|e|\hbar/2m$ magnetonul Bohr (v. vol. III, § 113)]. Considerînd al doilea și al treilea termen din (52.2) ca o mică perturație în raport cu $\hat{H}_0$, vom deter-

[1] În mecanica clasică variația funcției lui Lagrange la variația $\delta\mathbf{H}$ a cîmpului este $\delta L=\dot{\mathcal{M}}(q,\dot{q})\delta\mathbf{H}$, unde $\mathcal{M}(q,\dot{q})$ este momentul magnetic al sistemului ca funcție de variabilele lui dinamice — coordonatele și vitezele [v. vol. II, (45.3)]. Variația funcției lui Hamilton (pentru valori date ale coordonatelor q și impulsurilor p) se deosebește de δL numai prin semn [v. II, (40.7)]: $\delta H=-\mathcal{M}(q,p)\delta\mathbf{H}$. Corespunzător cu aceasta, în mecanica cuantică au loc relații analoge pentru variația hamiltonianului, iar $\hat{\mathcal{M}}$ este operatorul momentului magnetic, ca funcție de operatorii coordonatei și impulsurile particulelor (și a spinilor lor).

mina corecțiile la nivelele de energie pînă în ordinul doi în cîmp. Acestea au forma

$$\Delta\varepsilon_k \equiv \varepsilon_k - \varepsilon_k^{(0)} = -A_k H - \frac{1}{2} B_k H^2 \tag{52.3}$$

unde

$$A_k = (m_z)_{kk} \tag{52.4}$$

$$B_k = 2\sum_{k'}{}' \frac{[(m_z)_{kk'}]^2}{\varepsilon_{k'}^{(0)} - \varepsilon_k^{(0)}} - \frac{e^2}{4m} \sum_a (x_a^2 + y_a^2)_{kk} \tag{52.5}$$

unde axa z a fost aleasă după direcția lui H; primul termen din (52.5) apare în ordinul doi al teoriei perturbațiilor din termenul liniar în H din (52.2), iar al doilea termen apare în primul ordin din termenul pătratic în H.

Pentru calculul energiei libere vom considera că temperatura gazului nu este prea joasă, astfel încît să avem $\Delta\varepsilon_k \ll T$. În acest caz, în suma statistică putem face dezvoltarea după puterile lui H. Cu precizie pînă la termeni pătratici în H avem

$$Z \equiv \sum_k e^{-\varepsilon_k/T} = \sum_k e^{-\varepsilon_k^{(0)}/T} \left[1 + \frac{A_k H}{T} + \frac{A_k^2 H}{2T^2} + \frac{B_k H^2}{2T}\right].$$

Sumarea după k implică și medierea după direcția momentului magnetic propriu al atomului m (de care nivelele neperturbate nu depind); din considerații de simetrie este evident că prin această mediere $\bar{A}$ devine zero, astfel încît suma statistică este

$$Z = \left[1 + \frac{H^2}{2T}\left(\frac{\overline{A^2}}{T} + \overline{B}\right)\right] \sum_k e^{-\varepsilon_k^{(0)}/T}$$

unde supralinierea înseamnă medierea după distribuția Boltzmann neperturbată de cîmp. Înlocuind această expresie în (41.4) și derivînd apoi energia liberă în raport cu H, obținem momentul magnetic sub forma $\mathfrak{M} = N\chi H$, unde

$$\chi = \frac{1}{T}\overline{A^2} + \overline{B} \tag{52.6}$$

este susceptibilitatea magnetică moleculară a gazului (*J. H. van Vleck*, 1927). Să examinăm cîteva cazuri particulare.

Vom considera că temperatura T este mică în comparație cu intervalul dintre nivelul fundamental și primul nivel excitat (în care vom include, de asemenea, și componentele structurii fine a termenului fundamental). Atunci se poate considera că cea mai importantă contribuție la valorile medii $\overline{A^2}$ și $\overline{B}$ provine numai de la termenul fundamental ($k=0$) al atomului.

În cazul cel mai simplu, cînd atomul (în starea sa fundamentală) nu are nici spin, nici moment orbital (astfel de atomi sînt cei ai gazelor nobile), sînt egale cu zero toate elementele de matrice ale momentului magnetic propriu al atomului. Atunci $A_0 = 0$ și în B_0 este diferit de zero numai al doilea termen. Datorită simetriei sferice a funcției de undă a stării cu $L = S = 0$, elementele de matrice diagonale (adică valoarea lor medie cuantică) satisfac relațiile $(x_a^2)_{00} = (y_a^2)_{00} = (r_a^2)_{00}/3$. Ca rezultat avem

$$\chi = -\frac{e^2\mu_0}{6m} \sum_a (r_a^2)_{00} \tag{52.7}$$

adică gazul este diamagnetic, cu o susceptibilitate independentă de temperatură (*P. Langevin*, 1905)[1]; μ_0 este permeabilitatea magnetică a vidului.

Dacă momentul magnetic propriu al atomului este diferit de zero, atunci $A_0 \neq 0$ și (în aceeași ipoteză cu privire la temperatură) primul termen din (52.6) este mare în raport cu al doilea. Calculul, conform formulei (52.4), ne dă

$$A_0 = -\beta g M_J, \quad g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$

unde g este factorul lui Landé, M_J proiecția momentului cinetic total J al atomului (v. vol. III, § 113). Medierea din (52.6) înseamnă medierea după valorile lui M_J. Reamintind că

$$\overline{M_J^2} = \frac{1}{2J+1} \sum_{M_J=-J}^{J} M_J^2 = \frac{1}{3} J(J+1)$$

obținem

$$\chi = \frac{\beta^2 g^2 \mu_0}{3T} J(J+1). \qquad (52.8)$$

Astfel, gazul este paramagnetic, cu o susceptibilitate dată de legea Curie — invers proporțională cu temperatura (*P. Langevin*, 1905)[2].

Dacă momentul orbital și spinul atomului sînt diferiți de zero, dar au aceeași valoare ($L = S \neq 0$) și se compun dînd un moment total $J = 0$, atunci elementele de matrice ale momentului magnetic propriu sînt nule, în timp ce cele nediagonale (pentru tranzițiile L, S, $J \to L$, S, $J \pm 1$ în interiorul aceluiași multiplet) sînt diferite de zero. Atunci $A_0 = 0$, iar în B_0 (52.5) al doilea termen (cel diamagnetic) este mic față de primul, la numitorul lui aflîndu-se intervalele relativ mici ale structurii fine a termenului fundamental. În acest caz, $B_0 > 0$: pentru nivelul fundamental în fiecare termen din suma după k' este pozitiv atît numitorul cît și numărătorul. În acest caz, gazul este paramagnetic cu o susceptibilitate independentă de temperatură $\chi = B_0$ (*J. H. van Vleck*, 1928)[3].

---

[1] Subliniem că acest diamagnetism (amintit deja în vol. III, § 113) are o natură cuantică: deși constanta cuantică $\hbar$ nu intră explicit în (52.7), în realitate ea este determinată de „dimensiunile" atomului. Reamintim, în legătură cu aceasta, că în statistica clasică proprietăți magnetice macroscopice ale substanței nu pot apare. Într-adevăr, în mecanica clasică hamiltonianul sistemului în cîmp magnetic se deosebește de cel în lipsa cîmpului numai prin înlocuirea impulsurilor $\mathbf{p}$ ale particulelor cu diferențele $\mathbf{P} - e\mathbf{A}(\mathbf{r})$, unde $\mathbf{P}$ sînt impulsurile generalizate, iar $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ este potențialul vector al cîmpului. În integrala statistică, integrarea se face pe toate valorile impulsurilor $\mathbf{P}$ (și coordonatelor $\mathbf{r}$). După transformarea variabilelor (se trece de la integrarea după $\mathbf{P}$ la integrarea după $\mathbf{p} = \mathbf{P} - e\mathbf{A}$ se găsește că suma statistică este independentă de cîmpul magnetic și, ca urmare, devin independente de cîmp toate mărimile termodinamice.

[2] Formula (52.8) poate fi aplicată nu numai gazelor, ci și corpurilor condensate în care momentele magnetice ale atomilor, din anumite motive, pot fi considerate „libere". Aceasta se referă, de exemplu, la magnetismul elementelor pămînturilor rare în săruri solide și soluții. Paramagnetismul acestor ioni este determinat de păturile $4f$ incomplete. Acești electroni, așezați relativ adînc în interiorul atomului, sînt ecranați de influența celorlalți atomi de către electronii mai exteriori, rezultatul fiind că acești ioni se află într-o situație, din punct de vedere magnetic, foarte asemănătoare cu atomii gazelor rarefiate.

[3] Un astfel de caz se întîlnește pentru ionii Eu^{+++} în sărurile europiului (compară cu nota precendentă).

În mod analog se calculează susceptibilitatea magnetică a gazelor moleculare. La temperaturi obișnuite rotația moleculelor este clasică. De aceea, calculul elementelor de matrice ale momentului magnetic se poate face considerînd nucleele fixe, iar medierea după orientarea moleculelor se face după aceea, considerînd că aceasta este un dipol magnetic clasic rigid (v. problema 1)[1].

Probleme

1. Să se determine susceptibilitatea magnetică a unui gaz monoatomic în cazul în care intervalele structurii fine a termenului fundamental al atomului sînt mici în comparație cu T.

Soluție. În acest caz medierea în (52.6) trebuie făcută pe toate componentele multipletului fundamental al atomului, în timp ce factorul Boltzmann $[\exp(-\varepsilon_k^{(0)}/T)]$ pentru toate aceste componente poate fi considerat același. Atunci

$$\overline{A^2}=\overline{|<JM_J|m_z|JM_J>|^2}$$

unde medierea se face pe toate valorile lui J și M_J (la valori date ale lui L și S). Rezultatul acestei medieri nu depinde totuși de faptul că aceasta se face înainte sau după compunerea momentelor S și L în J; cu alte cuvinte, mărimea respectivă poate fi calculată și ca

$$\overline{A^2}=\overline{|<M_LM_S|m_z|M_LM_S>|^2}$$

cu medieri independente după M_L și M_S. Observînd că

$$\overline{M_SM_L}=\overline{M}_S\overline{M}_L=0,\quad \overline{M_S^2}=\frac{1}{3}S(S+1),\quad \overline{M_L^2}=\frac{1}{3}L(L+1)$$

obținem

$$\overline{A^2}=\beta^2[4S(S+1)+L(L+1)].$$

În expresia pentru $\overline{B}$ (52.5) al doilea termen poate fi neglijat; primul termen, însă (care poate fi mare, avînd în vedere micimea numitorilor, care sînt intervalele multipletului) tinde către zero la medierea pe componentele multipletului; în suma

$$\sum{}' \frac{[<JM_J|m_z|J'M'_J>]^2}{\varepsilon_{J'}^{(0)}-\varepsilon_J^{(0)}}$$

luată acum după toate valorile lui J, J', M_J, M'_J, se anulează reciproc toți termenii care se deosebesc unul de altul numai prin înlocuirea lui J cu J' și reciproc. În acest fel, susceptibilitatea este

$$\chi=\frac{\beta^2}{3T}[4S(S+1)+L(L+1)].$$

2. Să se determine susceptibilitatea magnetică a gazului biatomic, cînd intervalele structurii fine a termenului electronic fundamental al moleculei sînt mari[1] în comparație cu T.

Soluție. În acest caz este suficient să considerăm numai nivelul fundamental al moleculei — componenta cea mai de jos a multipletului fundamental. Valoarea medie a momentului magnetic al moleculei, în starea cu proiecțiile Λ și Σ ale momentului orbital și al spinului pe axa moleculei, este

$$<\Lambda\Sigma|m|\Lambda\Sigma>=-\beta n(\Lambda+2\Sigma)$$

---

[1] Momentul magnetic datorit mișcării nucleelor este foarte mic în comparație cu cel electronic, astfel că el poate fi întotdeauna neglijat.

[2] La temperaturi obișnuite intervalele multipletului, evident, sînt mari în comparație cu intervalele structurii nivelelor de rotație, astfel că termenul molecular se referă la tipul de legătură *a* (v. vol. III, § 83).

unde n este vectorul unitar după axa moleculei. În cazul rotației clasice $\overline{n_z^2}=1/3$ și pentru susceptibilitatea magnetică găsim

$$\chi=\frac{\beta^2}{3T}(\Lambda+2\Sigma)^2.$$

3. Același lucru ca și în problema precedentă dacă intervalele structurii fine sînt mici în comparație cu T (termenul molecular se referă la tipul *b*).

Soluție. În acest caz medierea se va face pe toate componentele multipletului. Elementele de matrice diagonale ale componentei z a momentului magnetic, pentru Λ și proiecția M_S a spinului date, sînt

$$<\Lambda M_S|m_z|\Lambda M_S>=-\beta(n_z\Lambda+2M_S).$$

Mediind pătratul acestei mărimi după valorile lui M_S și direcțiile lui n, obținem pentru susceptibilitate

$$\chi=\frac{\beta^2}{3T}[\Lambda^2+4S(S+1)].$$

4. Să se determine susceptibilitatea magnetică a gazului NO. Termenul electronic fundamental al moleculei este $^2\Pi$ (adică $\Lambda=1$, $S=1/2$), iar intervalul Δ dintre componentele dubletului sînt comparabile cu temperatura T (*J. H. van Vleck*, 1928)[1].

Soluție. În acest caz, pentru medierea indicată în (52.6) trebuie să considerăm ambele componente ale dubletului cu factori Boltzmann diferiți. Elementele de matrice diagonale ale momentului magnetic pentru cele două stări $|\Lambda\Sigma>$ sînt

$$<1,-1/2|\mathrm{L}+2\mathrm{S}|1,-1/2>=1\mathrm{n}-2\frac{1}{2}\mathrm{n}=0$$

$$<1,1/2|\mathrm{L}+2\mathrm{S}|1,1/2>=2\mathrm{n}.$$

De aici

$$\overline{A^2}=\frac{4\beta^2}{3}\frac{e^{-\Delta/T}}{1+e^{-\Delta/T}}.$$

Operatorul $\widehat{\mathrm{L}}$ nu are elemente de matrice pentru tranzițiile între aceste două stări deoarece la tranziție se schimbă Σ fără să se schimbe Λ). Elementele nediagonale ale operatorului $2\widehat{S_z}$ sînt

$$<1,1/2|2S_z|1,-1/2>=<1,-1/2|2S_z|1,1/2>=-1\cdot\sin\theta$$

unde θ este unghiul dintre n și axa[2] z. Conform cu (52.5) (unde din nou neglijăm al doilea termen) avem

$$\overline{B}=\frac{2\beta^2}{\Delta}\frac{2}{3}\frac{1-e^{-\Delta/T}}{1+e^{-\Delta/T}}$$

(factorul 2/3 provine de la medierea lui $\sin^2\theta$). Expresia totală pentru susceptibilitate se scrie sub forma

$$\chi=\frac{\beta^2}{3T}f\left(\frac{\Delta}{T}\right),\qquad f(x)=\frac{4[1-e^{-x}(1-x)]}{x(1+e^{-x})}.$$

---

[1] S-a stabilit că $\Lambda=180$ K. Componenta inferioară a dubletului are proiecția spinului $\Sigma=-1/2$, iar cea superioară $\Sigma=1/2$. Termenul intră în tipul *a*.

[2] Operatorul $\widehat{\mathrm{S}}=\frac{1}{2}\sigma$, unde σ sînt matricele Pauli cu direcția axei de cuantificare după axa moleculei [adică $\sigma_\zeta=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$ dacă $\xi\eta\zeta$ sînt axele de coordonate cu axa ζ după n).

CAPITOLUL V

DISTRIBUȚIILE FERMI ȘI BOSE

§ 53. Distribuția Fermi

Dacă temperatura gazului ideal (pentru o densitate dată) este suficient de joasă, atunci statistica Boltzman devine inaplicabilă și este necesar să se construiască o nouă statistică, în care nu se mai face ipoteza că numerele medii de ocupare ale diferitelor stări cuantice sînt mici.

Această statistică este diferită în raport cu tipul funcției de undă care descrie gazul, privit ca un sistem de N particule identice. După cum se știe, funcțiile de undă trebuie să fie sau antisimetrice, sau simetrice în raport cu permutarea a două particule din sistem, primul caz referindu-se la particule cu spin semiîntreg, iar cel de al doilea la particule cu spin întreg.

Pentru sistemele de particule descrise de funcții de undă antisimetrice este valabil principiul lui Pauli: în fiecare stare cuantică nu se poate afla decît cel mult o particulă. Statistica bazată pe acest principiu se numește *statistică Fermi* (sau statistică Fermi-Dirac)[1].

Așa cum am procedat în § 37, să aplicăm distribuția Gibbs tuturor particulelor din gaz care se află într-o stare cuantică dată; așa cum s-a specificat în § 37, acest lucru poate fi făcut chiar și în prezența interacțiilor de schimb între particule. Din nou vom nota cu Ω_k potențialul termodinamic al acestui sistem de particule și, conform formulei generale (35.3), vom avea

$$\Omega_k = -T \ln \sum_{n_k} \left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \right)^{n_k} \tag{53.1}$$

deoarece energia a n_k particule în stare k este simplu $n_k \varepsilon_k$. Conform principiului lui Pauli, numerele de ocupare ale fiecărei stări pot lua numai valorile 0 sau 1. De aceea obținem

$$\Omega_k = -T \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \right).$$

[1] Ea a fost propusă de *Fermi* pentru electron și legătura ei cu mecanica cuantică a fost clarificată de *Dirac* (*P. A. M. Dirac*, în anul 1926).

Deoarece numărul mediu de particule din sistem este egal cu derivata cu semnul minus a potențialului Ω în raport cu potențialul chimic μ, numărul mediu căutat de particule din starea cuantică k se obține ca derivata

$$\bar{n}_k = -\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} = \frac{e^{(\mu-\varepsilon_k)/T}}{1+e^{(\mu-\varepsilon_k)/T}}$$

sau, în sfîrșit,

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k-\mu)/T}+1}. \tag{53.2}$$

Aceasta este funcție de distribuție pentru un gaz ideal care se supune statisticii Fermi sau, cum se spune pe scurt, *gaz Fermi*. Așa cum trebuie, toți $\bar{n}_k \leqslant 1$. Pentru $\exp[(\mu-\varepsilon_k)/T] \ll 1$ formula (53.2) trece, natural, în funcția de distribuție Boltzmann.

Distribuția Fermi se normează cu ajutorul condiției

$$\sum_k \frac{1}{e^{(\varepsilon_k-\mu)/T}+1} = N \tag{53.3}$$

unde N este numărul total de particule din gaz. Această ecuație determină potențialul chimic ca o funcție implicită de T și N.

Potențialul termodinamic Ω al gazului în întregime se obține prin sumarea lui Ω_k pe toate stările cuantice

$$\Omega = -T\sum_k \ln\left(1+e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{T}}\right). \tag{53.4}$$

§ 54. Distribuția Bose

Să trecem acum la studiul statisticii care descrie comportarea unui gaz ideal, format din particule descrise de funcții de undă simetrice, așa numita *statistică Bose* (sau statistica Bose-Einstein)[1].

Numerele de ocupare ale stărilor cuantice pentru funcții de undă simetrice nu sînt limitate în nici un fel și pot lua orice valoare. Deducerea funcției de distribuție se poate face la fel ca și în paragraful precedent; vom scrie

$$\Omega_k = -T \ln \sum_{n_k=0}^{\infty} \left(e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{T}}\right)^{n_k}.$$

Progresia geometrică care apare în această formulă converge numai dacă $e^{(\mu-\varepsilon_k)/T} < 1$. Deoarece această condiție trebuie să aibă loc pentru orice ε_k (în particular, și pentru $\varepsilon_k = 0$) este clar că trebuie să avem întotdeauna

$$\mu < 0. \tag{54.1}$$

[1] Ea a fost introdusă pentru cuantele de lumină de către *Bose* (*S. N. Bose*, în anul 1924) și apoi generalizată de către *Einstein*.

Reamintim că pentru gazul Boltzmann potențialul chimic este întotdeauna negativ (mare în valoare absolută), iar pentru gazul Fermi μ poate fi atît negativ, cît și pozitiv.

Sumînd progresia geometrică, obținem

$$\Omega_k = T \ln\left(1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}}\right).$$

De aici obținem numerele medii de ocupare

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/T} - 1}. \tag{54.2}$$

Aceasta este funcția de distribuție a gazului ideal care se supune statisticii Bose (sau, cum se mai spune pe scrut, *gazul Bose*). Ea se deosebește de funcția de distribuție Fermi prin semnul din fața lui 1 de la numitor. Ca și funcția Fermi, funcția de distribuție Bose trece, pentru $\exp[(\mu - \varepsilon_k)/T] \ll 1$, în funcția de distribuție Boltzmann. Numărul total de particule din gaz se exprimă prin formula

$$N = \sum_k \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/T} - 1}, \tag{54.3}$$

iar potențialul termodinamic al gazului în întregime se obține prin sumarea lui Ω_k pe toate stările cuantice

$$\Omega = T \sum_k \ln\left(1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}}\right). \tag{54.4}$$

§ 55. Gazele Fermi și Bose de neechilibru

Ca și în § 40 se poate calcula entropia gazelor Fermi și Bose care nu sînt în echilibru, iar din condiția de maxim a entropiei se obțin din nou funcțiile de distribuție Fermi și Bose.

În cazul gazului Fermi, în fiecare stare cuantică nu se poate afla mai mult de o particulă, dar numerele N_j nu mai sînt mici, ci, în general vorbind, sînt de același ordin de mărime cu numerele G_j (folosim aceleași notații ca și în § 40).

Numărul de moduri posibile de distribuire a N_j particule independente pe G_j stări (cu nu mai mult de o particulă pe stare) este simplu, egal cu alegerea a N_j din cele G_j stări, adică numărul de combinări de G_j elemente luate cîte N_j. Avem astfel

$$\Delta\Gamma_j = \frac{G_j!}{N_j!(G_j - N_j)!}. \tag{55.1}$$

Logaritmînd această expresie și folosind pentru toți logaritmii celor trei factoriale formule (40.3) găsim

$$S = \sum_j \{G_j \ln G_j - N_j \ln N_j - (G_j - N_j) \ln (G_j - N_j)\}. \tag{55.2}$$

Introducînd din nou numerele medii de ocupare $\bar{n}_j = N_j/G_j$, obținem în final următoarea expresie pentru entropia gazului Fermi de neechilibru

$$S = -\sum_j G_j[\bar{n}_j \ln \bar{n}_j + (1-\bar{n}_j)\ln(1-\bar{n}_j)]. \tag{55.3}$$

Din condiția de maxim a acestei expresii și folosind ecuația (40.8) găsim ușor că distribuția de echilibru se determină cu formula

$$\bar{n}_j = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_j}+1}$$

care, așa cum trebuie, coincide cu distribuția Fermi.

În sfîrșit, în cazul statisticii Bose, în fiecare stare cuantică se pot găsi oricîte particule, astfel că ponderea statistică $\Delta\Gamma_j$ reprezintă numărul tuturor modurilor de distribuire a N_j particule în cele G_j stări. Acest număr este egal cu[1]

$$\Delta\Gamma_j = \frac{(G_j+N_j-1)!}{(G_j-1)!N_j!} \tag{55.4}$$

Logaritmînd această expresie și neglijînd unitatea față de numerele foarte mari G_j+N_j și G_j, obținem

$$S = \sum_j \{(G_j+N_j)\ln(G_j+N_j) - N_j \ln G_j - G_j \ln G_j\}. \tag{55.5}$$

Introducînd numerele $\bar{n}_j$, scriem entropia gazului Bose de neechilibru sub forma

$$S = \sum_j G_j[(1+\bar{n}_j)\ln(1+\bar{n}_j) - \bar{n}_j \ln \bar{n}_j]. \tag{55.6}$$

Ne convingem ușor că din condiția de maxim a acestei expresii obținem într-adevăr distribuția Bose.

Ambele formule (55.2) și (55.5) pentru entropie în cazul limită $N_j \ll G_j$ trec, natural, în formula Boltzmann (40.4). În expresia boltzmanniană (40.2) trec de asemenea și ponderile statistice (55.1) și (55.4) din statistica Fermi și Bose; pentru aceasta trebuie să punem

$$G_j! \approx (G_j-N_j)!\, G_j^{N_j}, \quad (G_j+N_j-1)! \approx (G_j-1)!\, G_j^{N_j}.$$

Este necesar, totuși, să avem în vedere că o astfel de trecere înseamnă neglijarea în ponderile statistice a unor termeni de ordinul N_j^2/G_j, care, în general, nu sînt mici; dar, prin logaritmare acești termeni dau în entropie o corecție mică în raport cu ordinul N_j/G_j.

---

[1] Acesta este numărul de moduri de plasare a N_j bile identice în G_j cutii. Să reprezentăm bilele printr-un șir de N_j puncte de-a lungul unei orizontale; numerotăm cutiile și reprezentăm pereții lor despărțitori prin G_j-1 segmente verticale așezate pe orizontala punctelor. Astfel, diagrama

.|...||....|..

reprezintă 10 bile așezate în cinci cutii, o bilă în prima cutie, trei bile în a doua cutie, nici o bilă în cutia a treia, patru bile în cutia a patra, două bile în cutia a cincea. Numărul total de locuri (în care sînt așezate punctele și segmentele este G_j-N_j-1. Numărul căutat de a plasa bilele în cutii este egal cu numărul modurilor de a plasa G_j-1 segmente în N_j+G_j-1 locuri, adică combinări de (N_j+G_j-1) obiecte luate cîte (G_j-1).

În sfîrșit, să scriem formulele pentru entropia gazului Bose în cazul limită important cînd numărul de particule din fiecare stare cuantică este mare (astfel că $N_j \gg G_j$, $\bar{n}_j \gg 1$). După cum se știe din mecanica cuantică, acest caz corespunde imaginii ondulatorii clasice a unui cîmp. Ponderea statistică va căpăta forma

$$\Delta\Gamma_j = \frac{N_j^{G_j-1}}{(G_j-1)!} \tag{55.7}$$

iar entropia

$$S = \sum_j G_j \ln \frac{eN_j}{G_j}. \tag{55.8}$$

Vom folosi această formulă mai departe, în § 71.

§ 56. Gazele Fermi și Bose ale particulelor elementare

Să examinăm un gaz format din particule elementare sau din particule care pot fi considerate ca elementare în condițiile date. Cum deja am văzut, în cazul gazelor obișnuite atomice sau moleculare, distribuția Fermi sau Bose nu este necesar să fie aplicată, deoarece aceste gaze pot fi descrise întotdeauna cu suficientă precizie de distribuția Boltzmann.

Toate formulele deduse în acest paragraf au forme complet analoge atît pentru statistica Fermi, cît și pentru statistica Bose, deosebindu-se numai printr-un semn. În toate cazurile discutate mai jos, semnul superior corespunde statisticii Fermi, iar cel inferior statisticii Bose.

Energia unei particule elementare se reduce la energia cinetică a mișcării sale de translație, care este întotdeauna cvasiclasică. Prin urmare, avem

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \tag{56.1}$$

și în funcția de distribuție se trece, ca de obicei, la distribuția în spațiul fazelor al particulelor. Nu trebuie, totuși, să uităm că pentru o valoare dată a impulsului starea particulelor este determinată și de direcția spinului lor.

Astfel, numărul de particule în elementul de volum al spațiului fazelor $dp_x\, dp_y\, dp_z\, dV$ se obține înmulțind distribuția (53.2) sau (54.2) cu

$$g\, d\tau = g \frac{dp_x\, dp_y\, dp_z\, dV}{(2\pi\hbar)^3}$$

unde $g = 2s+1$, s fiind spinul particulelor, adică este egal cu

$$dN = \frac{g\, d\tau}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1}. \tag{56.2}$$

Integrînd după dV (ceea ce se reduce la înlocuirea lui dV cu volumul total V al gazului), obținem distribuția după componentele impulsului particulelor și, trecînd la coordonate sferice în spațiul impulsurilor și integrînd după unghiuri, găsim distribuția după valoarea absolută a impulsului

$$dN_p = \frac{gVp^2\, dp}{2\pi^2\hbar^3(e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1)} \tag{56.3}$$

(unde $\varepsilon = p^2/2m$) sau distribuția după energii

$$dN_\varepsilon = \frac{g V m^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \frac{\sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1}. \tag{56.4}$$

Aceste formule înlocuiesc distribuția clasică Maxwell.

Integrînd (56.4) după $d\varepsilon$ obținem numărul total de particule din gaz

$$N = \frac{g V m^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1}.$$

Introducînd o nouă variabilă de integrare $\varepsilon/T = z$, transcriem această egalitate sub forma

$$\frac{N}{V} = \frac{g(mT)^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{z}\, dz}{e^{z-(\mu/T)} \pm 1} \tag{56.5}$$

Această formulă determină potențialul chimic μ al gazului ca funcție implicită de temperatura T și de densitatea N/V.

Efectuînd aceeași trecere de la sumare la integrare în formulele (53.4) și (54.4), obținem următoarea expresie pentru potențialul Ω

$$\Omega = \mp \frac{V g T m^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} \ln\left(1 \pm e^{(\mu-\varepsilon)/T}\right) d\varepsilon.$$

Integrînd prin părți, găsim

$$\Omega = -\frac{2}{3} \frac{g V m^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^8 \frac{\varepsilon^{3/2}\, d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1}. \tag{56.6}$$

Această expresie coincide, pînă la factorul $-2/3$, cu energia totală a gazului, egală cu

$$E = \int_0^\infty \varepsilon\, dN_\varepsilon = \frac{g V m^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}\, d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1}. \tag{56.7}$$

Avînd de asemenea în vedere că $\Omega = -PV$, obținem astfel următoarea relație

$$PV = \frac{2}{3} E. \tag{56.8}$$

Fiind o relație exactă, aceasta trebuie să fie îndeplinită și în cazul limită al gazului Boltzmann; într-adevăr, substituind valoarea boltzmanniană $E = 3NT/2$, obținem ecuația Clapeyron.

Din formula (56.6), făcînd substituția $\varepsilon/T = z$, găsim că

$$\Omega = -PV = VT^{5/2} f\left(\frac{\mu}{T}\right) \tag{56.9}$$

unde f este funcție de un parametru, adică Ω/V este funcție omogenă de μ și T de ordinul $5/2$[1]. Prin urmare,

$$\frac{S}{V}=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu},\qquad \frac{N}{V}=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V}$$

sînt funcții omogene de μ și T de ordinul 3/2, iar raportul S/N este funcție omogenă de ordinul zero; $S/N=\varphi(\mu/T)$. De aici se vede că într-un proces adiabatic ($S=$const.) rămîne constant raportul μ/T și, deoarece $N/VT^{3/2}$ este de asemenea funcție numai de μ/T, atunci și

$$VT^{3/2}=\text{const.} \tag{56.10}$$

Atunci din (56.9) rezultă că

$$PV^{5/3}=\text{const.} \tag{56.11}$$

și, de asemenea, și $T^{5/2}/P=$const. Aceste egalități coincid cu ecuațiile adiabatelor Poisson (43.9) pentru gazul monoatomic obișnuit. Observăm totuși că exponentul puterii lui V în (56.10—11) nu mai este legat de raportul capacităților calorice (deoarece în cazul de față nu mai sînt adevărate relațiile $c_p/c_v=5/3$ și $c_p-c_v=1$).

Formula (56.6), scrisă sub forma

$$P=\frac{g\sqrt{2}\,m^{3/2}T^{5/2}}{3\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty\frac{z^{3/2}\,dz}{e^{z-(\mu/T)}\pm1}, \tag{56.12}$$

împreună cu formula (56.5) determină sub formă parametrică (parametrul fiind μ) ecuația de stare a gazului, adică legătura între P, V și T. În cazul limită al gazului boltzmannian (care corespunde la $e^{\mu/T}\ll1$) din aceste formule se obține, așa cum trebuie, ecuația Clapeyron. Să arătăm aceasta, calculînd de asemenea și primul termen de corecție al dezvoltării în ecuația de stare.

Pentru $e^{\mu/T}\ll1$ dezvoltăm expresia de sub integrala din (56.12) în serie după puterile lui $e^{\mu/T-z}$ și obținem, păstrînd primii doi termeni ai dezvoltării,

$$\int_0^\infty\frac{z^{3/2}\,dz}{e^{z-(\mu/T)}\pm1}\approx\int_0^\infty z^{3/2}e^{\frac{\mu}{T}-z}\left(1\mp e^{\frac{\mu}{T}-z}\right)dz=\frac{3\sqrt{\pi}}{4}e^{\mu/T}\left(1\mp\frac{1}{2^{5/2}}e^{\mu/T}\right).$$

Înlocuind aceasta în (56.12) avem

$$\Omega=-PV=-\frac{gVm^{3/2}T^{5/2}}{(2\pi)^{3/2}\hbar^3}e^{\mu/T}\left(1\mp\frac{1}{2^{5/2}}e^{\mu/T}\right).$$

Dacă păstrăm numai primul termen al dezvoltării, atunci obținem exact valoarea boltzmanniană a potențialului chimic al gazului monoatomic [for-

[1] Dacă se calculează energia, folosind (56.9), conform formulei

$$E=N\mu+TS-PV=-\mu\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}-T\frac{\partial\Omega}{\partial T}+\Omega$$

atunci obținem din nou relația (56.8).

mula (46.1 a)]. Termenul următor al dezvoltării ne dă corecția căutată, astfel că putem scrie

$$\Omega = \Omega_{\text{Boltzmann}} \pm \frac{gVm^{3/2}T^{5/2}}{16\pi^{3/2}\hbar^3} e^{2\mu/T} \tag{56.13}$$

Însă micile corecții la toate potențialele termodinamice (exprimate în funcție de variabilele corespunzătoare [v. (24.16)], sînt identice. De aceea, exprimînd corecția la Ω prin T și V (ceea ce se poate face cu aceeași precizie cu ajutorul expresiilor Boltzmann), obținem corecția la energia liberă

$$F = F_{\text{Boltzmann}} \pm \frac{\pi^{3/2}}{2g} \frac{N^2\hbar^3}{VT^{1/2}m^{3/2}}. \tag{56.14}$$

În sfîrșit, derivînd în raport cu volumul, obținem ecuația de stare căutată

$$PV = NT\left[1 \pm \frac{\pi^{3/2}}{2g} \frac{N\hbar^3}{V(nT)^{3/2}}\right]. \tag{56.15}$$

Condiția ca termenul de corecție din această formulă să fie mic coincide, natural, cu condiția (45.6) de aplicabilitate a statisticii Boltzmann. Astfel, abaterea proprietăților unui gaz ideal de la clasicitate, care provine din micșorarea temperaturii la o densitate dată (sau, cum se spune, începerea *degenerării*), duce în cazul statisticii Fermi la creșterea presiunii în comparație cu valoarea ei într-un gaz obișnuit; se poate spune că efectele cuantice de schimb conduc, în acest caz, la apariția unor efecte adiționale de respingere efectivă între particule.

În statistica Bose, din contră, presiunea variază în sens invers, efectele cuantice conducînd la o micșorare a acesteia, în raport cu valoarea clasică; se poate spune că aici apare o anumită atracție efectivă între particule.

§ 57. Gazul electronic degenerat

O importantă valoare principială o are studiul proprietăților gazului Fermi la temperaturi suficient de joase. Așa cum vom vedea mai jos, temperaturile despre care este vorba pot fi, din alte puncte de vedere, destul de ridicate.

Avînd în vedere cele mai importante aplicații ale statisticii Fermi, vom discuta în continuare gazul de electroni; corespunzător cu aceasta punem $g=2$ (spinul $s=1/2$).

Începem cu studiul gazului electronic la temperatura de zero absolut (gazul Fermi *complet degenerat*). Într-un astfel de gaz electronii vor fi distribuiți pe diversele stări cuantice astfel încît energia totală a gazului să aibă valoarea cea mai mică posibilă. Deoarece în fiecare stare cuantică se poate afla nu mai mult de un electron, electronii vor ocupa toate stările începînd de la starea cu energia cea mai mică (egală cu zero) pînă la o anumită energie maximă, a cărei valoare este determinată de numărul electronilor din gaz.

Cu considerarea dublei degenerări, după spin ($g=2$) a nivelelor, numărul stărilor cuantice ale electronului care se mișcă în volumul V și care are valoarea absolută a impulsului în intervalul de la p la $p+\mathrm{d}p$, este

$$2\frac{4\pi p^2\,\mathrm{d}p \cdot V}{(2\pi\hbar)^3} = V\frac{p^2\,\mathrm{d}p}{\pi^2\hbar^3}. \tag{57.1}$$

Electronii ocupă toate stările cu impulsuri de la zero pînă la un impuls limită $p = p_F$; despre această valoare se vorbește ca despre raza *sferei Fermi* în spațiul impulsurilor. Numărul total de electroni în aceste stări este

$$N = \frac{V}{\pi^2\hbar^3}\int_0^{p_F} p^2\,dp = \frac{Vp_F^3}{3\pi^2\hbar^3}$$

de unde pentru impulsul limită avem

$$p_F = (3\pi)^{1/3}\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}\hbar \tag{57.2}$$

și pentru energia limită

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = (3\pi)^{2/3}\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \tag{57.3}$$

Această energie are un sens termodinamic simplu. În acord cu cele spuse mai sus, funcția de distribuție Fermi pe stările cuantice (cu o valoare dată a impulsului p și a proiecției spinului)

$$\bar{n}_p = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/T}\pm 1} \tag{57.4}$$

la limita $T\to 0$ devine funcția „treaptă": egală cu unu pentru $\varepsilon < \mu$ și zero pentru $\varepsilon > \mu$ (în figura 6 această funcție este reprezentată prin linie continuă). De aici se vede că potențialul chimic al gazului la $T=0$ coincide cu energia limită a electronilor

$$\mu = \varepsilon_F. \tag{57.5}$$

Energia totală a gazului se obține înmulțind numărul de stări (57.1) cu $p^2/2m$ și integrînd pe toate valorile impulsului

$$E = \frac{V}{2m\pi^2\hbar^3}\int_0^{p_F} p^4\,dp = \frac{Vp_F^5}{10m\pi^2\hbar^3}$$

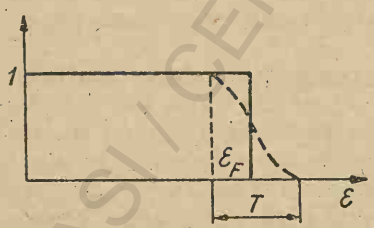


Fig. 6.

sau, folosind (52.7)

$$E = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10}\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}N. \tag{57.6}$$

După relația generală (56.8) găsim, în sfîrșit, ecuația de stare a gazului

$$P = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5}\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{5/3}. \tag{57.7}$$

Astfel, presiunea gazului Fermi la temperatura de zero absolut este proporțională cu puterea 5/3 a densității sale.

Formulele obținute (57.6—7) se aplică aproximativ și la temperaturi suficient de apropiate (la o densitate dată a gazului) de zero absolut. Condiția

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de aplicabilitate a lor (condiția de gaz „puternic degenerat") cere, evident, ca T să fie mic în comparație cu energia Fermi

$$T \ll \frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \tag{57.8}$$

Această condiție, cum era și de așteptat, este opusă condiției (45.6) de aplicabilitate a statisticii Boltzmann. Temperatura $T_F \approx \varepsilon_F$ se numește *temperatură de degenerare.*

Gazul electronic degenerat are o proprietate specială și anume el devine tot mai ideal cu cît densitatea sa este mai mare. De aceasta ne convingem ușor în felul următor:

Să examinăm *plasma*, adică un gaz compus din electroni și un număr corespunzător de nuclee pozitiv încărcate, care compensează sarcina electronilor (gazul format numai din electroni ar fi, evident, instabil; mai sus nu am vorbit despre nuclee, deoarece ca urmare a ipotezei gazului ideal, prezența nucleelor nu afectează mărimile termodinamice ale gazului electronic). Energia de interacție coulombiană a electronilor cu nucleele (raportată la un electron) este de ordinul de mărime Ze^2/a, unde Ze este sarcina nucleului, iar $a \sim (ZV/N)^{1/3}$ este distanța medie dintre electroni și nuclee. Condiția de idealitate a gazului constă în a cere ca această energie să fie mică în comparație cu energia cinetică a electronilor, care coincide ca ordin de mărime cu energia limită ε_F. Inegalitatea

$$\frac{Ze^2}{a} \ll \varepsilon_F,$$

după înlocuirea $a \sim (zV/N)^{1/2}$ și a expresiei (57.3) pentru ε_F, dă condiția

$$\frac{N}{V} \gg \left(\frac{e^2 m}{\hbar^2}\right)^3 Z^2. \tag{57.9}$$

Vedem că această condiție este îndeplinită cu atît mai bine cu cît este mai mare densitatea gazului[1].

Problemă

Să se determine numărul de ciocniri ale electronilor cu pereții incintei, în care se află, la temperatura de zero absolut.

Soluție. Numărul electronilor (în unitatea de volum) cu impulsurile în intervalul dp și care se află față de normale la perete în intervalul de unghiuri $d\Theta$, este

$$\frac{2 \cdot 2\pi \sin\Theta \, d\Theta \cdot p^2 \, dp}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Numărul căutat de ciocniri ν (raportat la 1 m^2 de perete) se obține înmulțind $v \cos\Theta (v = p/m)$ și integrînd după $d\Theta$ de la 0 la $\pi/2$, iar după dp de la 0 pînă la p_F. Ca rezultat găsim

$$\nu = \frac{3(3\pi^2)^{1/3}}{16} \frac{\hbar}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{4/3}.$$

[1] Temperatura de degenerare care corespunde unui gaz electronic de densitate $(e^2m/\hbar^2)^3Z^2$ este $40Z^{4/3}eV \approx 0{,}5 \cdot 10^6 Z^{4/3}$ grade.

§ 58. Capacitatea calorică a gazului electronic degenerat

Pentru temperaturi mici în comparație cu temperatura de degenerare T_F, funcția de distribuție (57.4) are forma reprezentată pe fig. 6 prin curba întreruptă: ea diferă apreciabil de unitate sau zero numai în intervalul îngust al energiilor ε apropiate de energia limită ε_F. Lărgimea acestei, cum se spune, „zone de margine" a distribuției Fermi este de ordinul lui T.

Expresiile (57.6—7) reprezintă primii termeni ai dezvoltării mărimilor respective după puterile parametrului mic T/T_F. Să determinăm următorii termeni ai acestei dezvoltări.

În formula (56.6) intră integrala de forma

$$I=\int_0^\infty \frac{f(\varepsilon)\,d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T}+1}$$

unde $f(\varepsilon)$ este o anumită funcție (astfel ca integrala să fie convergentă); în (56.6) $f(\varepsilon)=\varepsilon^{3/2}$. Să transformăm această integrală făcînd substituția $\varepsilon-\mu=Tz$

$$I=\int_{-\mu/T}^\infty \frac{f(\mu+Tz)}{e^z+1}\,T\,dz=T\int_0^{\mu/T}\frac{f(\mu-Tz)\,dz}{e^{-z}+1}+T\int_0^\infty \frac{f(\mu+Tz)\,dz}{e^z+1}.$$

În prima integrală scriem

$$\frac{1}{e^{-z}+1}=1-\frac{1}{e^z+1}$$

și găsim

$$I=\int_0^\mu f(\varepsilon)\,d\varepsilon-T\int_0^{\mu/T}\frac{f(\mu+Tz)\,dz}{e^z+1}+T\int_0^\infty \frac{f(\mu+Tz)\,dz}{e^z+1}.$$

În a doua integrală facem limita superioară egală cu infinit, avînd în vedere că $\mu/T\gg 1$, iar integrala converge rapid[1]. Astfel obținem

$$I=\int_0^\mu f(\varepsilon)\,d\varepsilon+T\int_0^\infty \frac{f(\mu+Tz)-f(\mu-Tz)}{e^z+1}\,dz.$$

Dezvoltînd acum numărătorul din a doua integrală în serie Taylor după puterile lui z și integrînd obținem

$$I=\int_0^\mu f(\varepsilon)\,d\varepsilon+2T^2f'(\mu)\int_0^\infty \frac{z\,dz}{e^z+1}+\frac{1}{3}T^4f'''(\mu)\int_0^\infty \frac{z^3\,dz}{e^z+1}+\ldots$$

[1] Această înlocuire înseamnă de fapt neglijarea unor termeni care sînt exponențial mici. Trebuie avut în vedere că dezvoltarea obținută mai jos (58.1) reprezintă o serie asimptotică (și nu o serie convergentă).

Înlocuind valoarea integralelor[1], avem în sfîrșit

$$I=\int_0^{\mu} f(\varepsilon)\,d\varepsilon+\frac{\pi^2}{6}T^2f'(\mu)+\frac{7\pi^4}{360}T^4f'''(\mu)+\ldots \qquad (58.1)$$

Termenul al treilea al dezvoltării este dat pentru o referire viitoare; aici el nu este necesar.

Punînd în formula (58.1) $f=\varepsilon^{3/2}$ și înlocuind în (56.6) obținem următorul termen căutat în dezvoltarea potențialului la temperaturi joase

$$\Omega=\Omega_0-VT^2\frac{\sqrt{2}\mu m^{3/2}}{6\hbar^3}. \qquad (58.2)$$

Prin Ω_0 s-a notat mărimea lui Ω la temperatura de zero absolut.

---

[1] Integrale de acest tip se calculează în felul următor:

$$\int_0^{\infty}\frac{z^{x-1}\,dz}{e^z+1}=\int_0^{\infty}z^{x-1}e^{-z}\sum_{n=0}^{\infty}(-)^ne^{-nz}\,dz=\Gamma(x)\sum_{n=1}^{\infty}(-)^{n+1}\frac{1}{n^x}=(1-2^{1-x})\Gamma(x)\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^x}$$

sau

$$\int_0^{\infty}\frac{z^{x-1}\,dz}{e^z+1}=(1-2^{1-x})\Gamma(x)\zeta(x)\quad(x>0)$$

unde $\zeta(x)$ este funcția ζ a lui Riemann. Pentru $x=1$ această expresie dă o nedeterminare; valoarea integralei

$$\int_0^{\infty}\frac{dz}{e^z+1}=\ln 2.$$

Pentru x întreg și par ($x=2n$) funcția ζ se exprimă prin așa numitele numere ale lui Bernoulli B_n și se obține

$$\int_0^{\infty}\frac{z^{2n-1}}{e^z+1}\,dz=\frac{2^{2n-1}}{2n}\pi^{2n}B_n.$$

În mod analog se calculează următoarele integrale

$$\int_0^{\infty}\frac{z^{x-1}\,dz}{e^z-1}=\Gamma(x)\zeta(x)\quad(x>1).$$

Pentru x întreg și par $x=2n$ avem

$$\int_0^{\infty}\frac{z^{2n-1}}{e^z-1}\,dz=\frac{(2\pi)^{2n}B_n}{4n}.$$

Pentru referințele viitoare, dăm mai jos primele numere Bernoulli și cîteva valori ale funcției ζ

$$B_1=\frac{1}{6},\quad B_2=\frac{1}{30},\quad B_3=\frac{1}{42},\quad B_4=\frac{1}{30}$$

$$\zeta(3/2)=2{,}612;\quad \zeta(5/2)=1{,}341;\quad \zeta(3)=1{,}202;\quad \zeta(5)=1{,}037$$

$$\Gamma(3/2)=\sqrt{\pi}/2,\quad \Gamma(5/2)=3\sqrt{\pi}/4.$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Considerînd al doilea termen ca o mică corecție la Ω_0 și exprimînd pe μ prin T și V cu ajutorul „aproximației de ordinul zero" (57.5), putem scrie direct expresia pentru energia liberă [conform teoremei micilor corecții (24.16)]

$$F = F_0 - \frac{\beta}{2} NT^2 \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3} \tag{58.3}$$

unde, pentru prescurtare, am introdus notația

$$\beta = \left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3} \frac{m}{\hbar^2}. \tag{58.4}$$

De aici găsim entropia gazului

$$S = \beta NT \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3}, \tag{58.5}$$

capacitatea calorică[1] a acestuia

$$C = \beta NT \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3} \tag{58.6}$$

și energia

$$E = E_0 + \frac{\beta}{2} NT^2 \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3} = E_0 \left[1 + 0{,}18 \left(\frac{mT}{\hbar^2}\right)^2 \left(\frac{V}{N}\right)^{4/3}\right]. \tag{58.7}$$

Astfel, capacitatea calorică a gazului Fermi degenerat la temperaturi joase este proporțională cu puterea întîi a temperaturii.

§ 59. Magnetismul gazului electronic. Cîmpuri slabe

Magnetizarea gazului electronic la cîmpuri magnetice slabe se compune din doi termeni independenți: magnetizarea paramagnetică, legată de momentul magnetic propriu (spinul) al electronilor (*paramagnetismul Pauli*; *W. Pauli*, 1927) și magnetizarea diamagnetică, legată de cuantificarea mișcării orbitale a electronilor în cîmp magnetic (*diamagnetismul Landau*; *L. D. Landau*, 1930). Să calculăm susceptibilitățile magnetice corespunzătoare, presupunînd gazul degenerat: temperatura $T \ll \varepsilon_F$. Condiția de cîmp magnetic slab înseamnă că trebuie să avem (v. mai jos) $\beta H \ll T$, unde $\beta = |e|\hbar/2mc$ este magnetonul Bohr[2].

Pentru gazul degenerat, calculele termodinamice sînt mai ușor de efectuat în variabilele independente T, V, μ (în locul variabilelor T, V, N). Corespunzător cu aceasta, în locul formulei (52.1) — folosită pentru calculul momentului magnetic a gazului boltzmannian — trebuie să folosim relația

$$\mathfrak{M} = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial H}\right)_{T,V,\mu} \tag{59.1}$$

Ω fiind potențialul termodinamic.

---

[1] Nu am scris indicii v sau p, deoarece în această aproximație C_v și C_p coincid. Într-adevăr, am văzut în § 23 că dacă S tinde către zero pentru $T \to 0$ ca T^n, atunci diferența $C_p - C_v$ tinde către zero ca T^{n+1}; în cazul de față avem: $C_p - C_v \sim T^3$.

[2] În cazul opus al temperaturilor înalte ($T \gg \varepsilon_F$) electronii formează un gaz Boltzmann și partea paramagnetică a susceptibilității lui, raportată la unitatea de volum, $\chi_{para} = N\beta^2/VT$ [formula (52.8) cu $g=2$, $J=1/2$].

Să calculăm pentru început termenul paramagnetic al susceptibilității. Energia suplimentară (de spin) a electronilor în cîmp magnetic este egală cu $\pm\beta H$, unde dublul semn se referă la cele două valori ($\pm 1/2$) ale proiecției spinului pe direcția cîmpului. Distribuția statistică a electronilor în cîmp magnetic se deosebește, prin urmare, de distribuția în lipsa cîmpului prin înlocuirea energiei $\varepsilon = p^2/2m$ cu $\varepsilon = p^2/2m \pm \beta H$. Dar deoarece ε intră în distribuție în combinația $\varepsilon - \mu$ cu potențialul chimic, această modificare a energiei este echivalentă cu înlocuirea lui μ cu $\mu \mp \beta H$. De aceea, potențialul Ω al gazului electronic în cîmp magnetic poate fi reprezentat sub forma

$$\Omega(\mu) = \frac{1}{2}\Omega_0(\mu + \beta H) + \frac{1}{2}\Omega_0(\mu - \beta H) \qquad (59.2)$$

unde $\Omega_0(\mu)$ este potențialul în lipsa cîmpului (pentru prescurtare, argumentele T, V nu au mai fost scrise): cei doi termeni ai acestei sume corespund totalității electronilor, cu diferite proiecții ale spinului, iar factorul 1/2 ține cont de micșorarea numărului de stări ale electronului atunci cînd proiecția spinului său este fixată.

Efectuînd în (59.2) dezvoltarea după puterile lui βH, obținem

$$\Omega(\mu) \approx \Omega_0(\mu) + \frac{1}{2}\beta^2 H^2 \frac{\partial^2 \Omega_0(\mu)}{\partial \mu^2} \qquad (59.3)$$

de unde momentul magnetic: $\mathcal{M} = -H\beta^2 \frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \mu^2}$. Dar derivata $\partial \Omega_0 / \partial \mu = -N$, astfel că susceptibilitatea paramagnetică (pe care în acest paragraf o raportăm la unitatea de volum a gazului) este

$$\chi_{para} = -\frac{\beta^2}{V}\frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \mu^2} = \frac{\beta^2}{V}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}. \qquad (59.4)$$

Neglijînd efectele mici de temperatură ($T \ll \mu$), adică considerînd gazul complet degenerat, avem din (57.3)

$$N = V\frac{(2m\mu)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3}$$

și diferențierea ne dă

$$\chi_{para} = \frac{\beta^2 (2m)^{3/2}\sqrt{\mu}}{2\pi^2\hbar^3} = \frac{\beta^2 p_F m}{\pi^2\hbar^3}. \qquad (59.5)$$

Să ne întoarcem la calculul susceptibilității diamagnetice. Nivelele de energie ale mișcării orbitale a electronului în cîmp magnetic sînt date de expresia

$$\varepsilon = \frac{p_z^2}{2m} + (2n+1)\beta H \qquad (59.6)$$

unde $n = 0, 1, 2, \ldots$, iar p_z este impulsul după direcția cîmpului și ia valori în spectrul continuu de la $-\infty$ la $+\infty$ (v. vol. III, § 112). În acest caz numărul de stări în intervalul dp_z pentru un n dat este

$$2\frac{V|e|H}{(2\pi\hbar)^2}\,dp_z \qquad (59.7)$$

unde factorul 2 ia în considerație cele două orientări ale spinului. Expresia (53.4) pentru potențialul Ω capătă forma

$$\Omega = 2\beta H \sum_{n=0}^{\infty} f[\mu - (2n+1)\beta H] \tag{59.8}$$

$$f(\mu) = -\frac{TmV}{2\pi^2\hbar^3} \int_{-\infty}^{\infty} \ln\left[1+\exp\left(\frac{\mu}{T} - \frac{p_z^2}{2mT}\right)\right] dp_z. \tag{59.9}$$

Suma (59.8) se poate calcula, cu precizia dorită, folosind formula[1]

$$\sum_{n=0}^{\infty} F\left(n+\frac{1}{2}\right) \approx \int_0^{\infty} F(x)\, dx + \frac{1}{24} F'(0). \tag{59.10}$$

Condiția de aplicabilitate a acestei formule este determinată de micimea variației relative a funcției $F(x)$ atunci cînd n variază cu unu ($n \to n+1$). Aplicînd-o funcției (59.9) ea se reduce la cerința[2] ca $\beta H \ll T$.

Aplicînd (59.10) sumei (59.8) obținem

$$\Omega = 2\beta H \int_0^{\infty} f(\mu - 2\beta H x)\, dx + \frac{2\beta H}{24} \left.\frac{\partial f(\mu - 2n\beta H)}{\partial n}\right|_{n=0} = \int_{-\infty}^{\mu} f(x)\, dx - \frac{(2\beta H)^2}{24} \frac{\partial f(\mu)}{\partial \mu}.$$

Primul termen nu conține pe H, adică el reprezintă chiar potențialul $\Omega_0(\mu)$ al gazului în absența cîmpului. În acest fel,

$$\Omega = \Omega_0(\mu) - \frac{1}{6}\beta^2 H^2 \frac{\partial^2 \Omega_0(\mu)}{\partial \mu^2} \tag{59.11}$$

și de aici susceptibilitatea[3]

$$\chi_{dia} = \frac{\beta^2}{3V} \frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \mu^2} = -\frac{1}{3} \chi_{para}. \tag{59.12}$$

În ansamblu, gazul este paramagnetic cu susceptibilitatea $\chi = \frac{2}{3} \chi_{para}$. Am efectuat aici calculul separat pentru cele două părți numai pentru a clarifica modul cum apar ele. Se înțelege că am putea calcula direct suscepti-

---

[1] Conform cunoscutei formule de sumare Euler-MacLaurin

$$\frac{1}{2} F(a) + \sum_{n=1}^{\infty} F(a+n) \approx \int_a^{\infty} F(x)\, dx - \frac{1}{12} F'(a). \tag{59.10 a}$$

Formula (59.10) se obține de aici dacă punem $a = 1/2$ și reprezentăm funcția $F(x)$ în intervalul $0 \leqslant x \leqslant 1/2$ sub forma $F(x) \approx F(0) + xF'(0)$.

[2] În cazul opus condiția este încălcată în domeniul „primejdios" al valorilor lui n, pentru care diferența $\mu - (2n+1)\beta H$ este apropiată de zero. Acest domeniu duce (v. paragraful următor) la apariția în Ω a unor termeni rapid oscilanți (ca funcție de H). Acești termeni dispar dacă se mediază seria (59.8) pe un anumit interval ΔH astfel încît variația argumentului $\mu - 2\beta n H$ (în vecinătatea punctului, unde $\mu - 2\beta n H \approx 0$) va fi mult mai mare decît diferența a două valori vecine ale sale:

$$\beta H \ll n\beta \Delta H \sim \mu \Delta H/H \text{ sau } \Delta H/H \gg \beta H/\mu.$$

După aceasta, formula (59.10) devine din nou aplicabilă și rezultatul care se obține cu ajutorul ei va fi limitat numai de condiția $\beta H \ll \mu$.

[3] Observăm că această relație este adevărată oricare ar fi gradul de degenerare al gazului.

bilitatea totală. Pentru aceasta ar trebui să scriem nivelele de energie ale electronilor sub forma $\varepsilon = p_z^2/2m + (2n+1)\beta H \pm \beta H$, care se obțin adăugînd la (59.6) energia magnetică de spin $\pm\beta H$. Această expresie a lui ε se mai poate reprezenta și sub forma

$$\varepsilon = p_z^2/2m + 2n\beta H, \qquad n = 0, 1, 2, \ldots; \tag{59.13}$$

fiecare valoare a lui ε, cu $n \neq 0$, se întîlnește de două ori, iar cea cu $n=0$ numai o dată, cu alte cuvinte densitatea numărului de stări cu $n \neq 0$ este dată de aceeași formulă (59.7), iar pentru $n=0$ ea este de două ori mai mică. Potențialul termodinamic va fi dat de suma

$$\Omega = 2\beta H \left\{ \frac{1}{2} f(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} f(\mu - 2\beta H n) \right\}, \tag{59.14}$$

iar pentru calculul acestuia trebuie să folosim formula[1]

$$\frac{1}{2} F(0) + \sum_{n=1}^{\infty} F(n) = \int_0^{\infty} F(x)\, dx - \frac{1}{12} F'(0). \tag{59.15}$$

§ 60. Magnetismul gazului electronic. Cîmpuri puternice

Să examinăm acum cazul cîmpurilor pentru care valoarea βH, deși mică în comparație cu μ, deja nu mai este mică în comparație cu T

$$T \leqslant \beta H \ll \mu. \tag{60.1}$$

În aceste condiții, efectele cuantificării mișcării orbitale și efectele de spin nu mai pot fi separate unul de altul și trebuie tratate împreună; cu alte cuvinte, la calculul lui Ω trebuie să pornim de la expresia (59.14).

Vom vedea că magnetizarea gazului electronic pentru $\beta H \gtrsim T$ conține o parte care, ca funcție de H, oscilează cu o mare amplitudine; tocmai această parte oscilantă a magnetizării ne va interesa aici.

Pentru separarea din funcțiile termodinamice a părților lor oscilatorii este necesar să transformăm suma (59.14) cu ajutorul formulei lui Poisson[1]

$$\frac{1}{2} F(0) + \sum_{n=1}^{\infty} F(n) = \int_0^{\infty} F(x)\, dx + 2\mathrm{Re} \sum_{k=1}^{\infty} \int_0^{\infty} F(x) e^{2\pi i k x}\, dx, \tag{60.2}$$

---

[1] Această formulă rezultă din egalitatea

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x-n) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} e^{2\pi i k x}$$

suma funcțiilor δ în partea stîngă a acestei egalități reprezentînd o funcție periodică cu perioada 1, iar suma din dreapta este dezvoltarea acestei funcții în serie Fourier. Înmulțind această egalitate cu funcția $F(x)$ și integrînd apoi după x de la 0 la ∞, obținem (60.2) (pentru aceasta vom ține cont de faptul că integrala $\int_0^{\infty} F(x)\delta(x)\, dx$ este termenul sumei cu $n=0$ și ne dă la integrare $F(0)/2$, deoarece limita inferioară coincide cu punctul de anulare al argumentului funcției.

după care aceasta capătă forma

$$\Omega = \Omega_0(\mu) + \frac{TmV}{\pi^2\hbar^3} \operatorname{Re} \sum_{k=1}^{\infty} I_k \tag{60.3}$$

unde

$$I_k = -2\beta H \int_{-\infty}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\mu}{T} - \frac{p_z^2}{2mT} - \frac{2x\beta H}{T} \right) \right] e^{2\pi i k x} \, dx \, dp_z \tag{60.4}$$

iar Ω_0 este potențialul termodinamic în lipsa cîmpului.

Facem în integrala I_k schimbarea de variabilă de la x la $\varepsilon = p_z^2/2m + 2x\beta H$. Pentru partea oscilantă a integralelor (pe care o vom nota cu $\tilde{I}_k$) care ne interesează, obținem

$$\tilde{I}_k = -\int_{-\infty}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon}{T} \right) \right] \exp \left(\frac{i\pi k \varepsilon}{\beta H} \right) \exp \left(- \frac{i\pi k p_z^2}{2m\beta H} \right) d\varepsilon \, dp_z.$$

În integrala după p_z sînt importante valorile $p_z^2/2m \sim \beta H$. Partea oscilantă a integralei apare de la domeniul valorilor lui ε apropiate de μ (v. mai jos); de aceea, limita inferioară a integralei după ε a fost luată zero (în loc de $p_z^2/2m$).

Pentru integrarea după p_z vom folosi formula[1]

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\alpha p^2} dp = e^{-i\pi/4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

după care obținem

$$\tilde{I}_k = -e^{-i\pi/4} \sqrt{\frac{2m\beta H}{k}} \int_{0}^{\infty} \ln \left[1 + e^{(\mu - \varepsilon)/T} \right] e^{2i\pi k \varepsilon/\beta H} d\varepsilon.$$

În această integrală efectuăm de două ori integrarea prin părți, iar în integrala care rămîne facem schimbarea de variabilă $(\varepsilon - \mu)/T = \xi$. Omițînd partea neoscilatorie, obținem

$$\tilde{I}_k = \frac{\sqrt{2m}(\beta H)^{5/2}}{T\pi^2 k^{5/2}} \exp \left(\frac{i\pi k \mu}{\beta H} - \frac{i\pi}{4} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{\xi}}{(e^{\xi}+1)^2} \exp \left(\frac{i\pi k T}{\beta H} \xi \right) d\xi.$$

Limita inferioară a integralei după ξ, egală cu $-\mu/T$, pe baza condiției $\mu \gg T$ a fost înlocuită cu $-\infty$. Pentru $\beta H \gtrsim T$ un rol determinant în integrală

[1] Ea se obține prin rotirea drumului de integrare în planul complex al variabilei p: punem $p = e^{-i\pi/4} u$ și integrăm după variabila reală u de la $-\infty$ la ∞.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

îl joacă domeniul $\xi \sim 1$, adică vecinătatea valorilor lui ε în jurul lui $\mu(\varepsilon - \mu \sim T)$. Integrala se efectuează folosind formula[1]

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{\xi}}{(e^{\xi}+1)^2} e^{i\alpha\xi} d\xi = \frac{\pi\alpha}{\operatorname{sh} \pi\alpha}.$$

În sfîrșit, pentru partea oscilantă a lui Ω găsim

$$\widetilde{\Omega} = \frac{\sqrt{2}(m\beta H)^{3/2} TV}{\pi^2\hbar^3} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\cos\left(\frac{\pi\mu}{\beta H} k - \frac{\pi}{4}\right)}{k^{3/2} \operatorname{sh}(\pi^2 kT/\beta H)}. \tag{60.5}$$

Pentru calculul momentului magnetic, ca derivată a expresiei (60.5), diferențierea trebuie făcută numai pentru factori rapid variabili, care sînt cosinușii de la numărătorii termenilor sumei. Aceasta dă

$$\widetilde{\mathfrak{M}} = -\frac{\sqrt{2\beta} m^{3/2} \mu TV}{\pi\hbar^3 \sqrt{H}} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin\left(\frac{\pi\mu}{\beta H} k - \frac{\pi}{4}\right)}{\sqrt{k} \operatorname{sh}(\pi^2 kT/\beta H)} \tag{60.6}$$

(*L. D. Landau*, 1939). Această funcție oscilează cu o frecvență mare. „Perioada" ei după variabila $1/H$ este mărimea constantă

$$\Delta \frac{1}{H} = \frac{2\beta}{\mu} \tag{60.7}$$

care nu depinde de temperatură. În acest caz, $\Delta H/H \sim \beta H/\mu \ll 1$[2].

Pentru $\beta H \sim T$ amplitudinea oscilațiilor momentului magnetic $\widetilde{\mathfrak{M}} \sim V\mu H^{1/2}(m\beta)^{3/2}\hbar^{-3}$. Partea care variază „monoton" a magnetizării (o notăm cu $\overline{\mathfrak{M}}$), care se determină folosind susceptibilitatea calculată în paragraful precedent, este $\overline{\mathfrak{M}} = V\mu^{1/2} H m^{3/2} \beta^2 \hbar^{-3}$. De aceea, $\widetilde{\mathfrak{M}}/\overline{\mathfrak{M}} \sim (\mu/\beta H)^{1/2}$ și amplitudinea părții oscilante este mare în comparație cu cea monotonă. Din contră, pentru $\beta H \ll T$ această amplitudine scade exponențial [ca $\exp(-\pi^2 T/\beta H)$] și devine neglijabil de mică.

§ 61. Gazul electronic relativist degenerat

Pe măsură ce gazul este comprimat, energia medie a electronilor crește (crește ε_F); cînd ea devine comparabilă cu mc^2 efectele relativiste devin importante. Vom considera aici mai în detaliu un gaz electronic ultrarelativist

---

[1] Substituția $(e^{\xi}+1)^{-1} = u$ transformă integrala în integrala B a lui Euler

$$\int_0^1 (1-u)^{i\alpha} u^{-i\alpha} du = \Gamma(1+i\alpha)\Gamma(1-i\alpha)/\Gamma(2)$$

și folosind formula

$$\Gamma(1-z)\Gamma(1+z) = \pi z/\sin \pi z$$

se obține rezultatul indicat în text.

[2] Efectul oscilației magnetizării a fost calitativ prezis de către *Landau* (1930). Acest fenomen în metale se numește *efect De Haas-van Alfvén*.

complet degenerat, energia particulelor fiind mare în raport cu mc^2. După cum se știe, în acest caz energia particulelor este legată de impuls prin relația

$$\varepsilon = cp. \tag{61.1}$$

Pentru numărul stărilor cuantice — și deci și pentru impulsul limită — avem formulele precedente (57.1—2). Energia limită (adică potențialul chimic al gazului) este egală acum cu

$$\varepsilon_F = cp_F = (3\pi^2)^{1/3}\hbar c\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}. \tag{61.2}$$

Energia totală a gazului este

$$E = \frac{eV}{\pi^2\hbar^3}\int_0^{p_F} p^3\,dp = V\frac{cp_F^4}{4\pi^2\hbar^3}$$

sau

$$E = \frac{3(3\pi^2)^{1/3}}{4}\hbar cN\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}. \tag{61.3}$$

Presiunea gazului se obține derivînd energia în raport cu volumul (la entropie constantă, egală cu zero). Aceasta dă

$$P = \frac{E}{3V} = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{4}\hbar c\left(\frac{N}{V}\right)^{4/3}. \tag{61.4}$$

Presiunea gazului electronic ultrarelativist este astfel proporțională cu puterea 4/3 a densității sale.

Este necesar să subliniem faptul că relația

$$PV = \frac{E}{3} \tag{61.5}$$

are loc pentru gazul ultrarelativist la orice temperatură și nu numai la zero absolut. De aceasta ne putem convinge ușor exact în același mod în care a fost dedusă relația (58.8), cu singura deosebire că trebuie să folosim pentru ε expresia $\varepsilon = cp$ și nu $\varepsilon = p^2/2m$.

Într-adevăr, pentru $\varepsilon = cp$ din formula (53.4) se obține

$$\Omega = -\frac{TV}{\pi^2c^3\hbar^3}\int_0^{\infty}\varepsilon^2\ln\left(1+e^{\frac{\mu-\varepsilon}{T}}\right)d\varepsilon$$

de unde, integrînd prin părți, obținem

$$\Omega = -\frac{V}{3\pi^2c^3\hbar^3}\int_0^{\infty}\frac{\varepsilon^3\,d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T}+1} = -\frac{E}{3}. \tag{61.6}$$

Astfel, pentru gazul Fermi ultrarelativist se atinge valoarea limită (la E dat) pe care presiunea o poate avea pentru orice corp macroscopic (v. § 27).

Introducînd variabila de integrare $\varepsilon/T = z$, scriem

$$\Omega = -\frac{VT^4}{3\pi^2c^3\hbar^3}\int_0^{\infty}\frac{z^3\,dz}{e^{z-(\mu/T)}+1};$$

BCU SI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

De aici se vede că

$$\Omega = VT^4 f\left(\frac{\mu}{T}\right). \tag{61.7}$$

Prin aceeași metodă ca și cea folosită în § 56, găsim de aici că într-un proces adiabatic volumul, presiunea și temperatura gazului Fermi ultrarelativist sînt legate prin relațiile

$$PV^{4/3} = \text{const.}, \quad VT^3 = \text{const.}, \quad \frac{T^4}{P} = \text{const.} \tag{61.8}$$

Ele coincid cu ecuația obișnuită a adiabatei Poisson cu $\gamma = 4/3$; subliniem însă că γ nu este aici raportul capacităților calorice ale gazului.

Problemă

1. Să se determine numărul de ciocniri cu peretele ale unui gaz electronic ultrarelativist complet degenerat.

Soluție. Calculele se fac exact în același mod ca și în cazul problemei de la § 57, doar trebuie avut în vedere că viteza electronilor $v \approx c$. Ca rezultat obținem

$$\nu = \frac{c}{4}\frac{N}{V}.$$

2. Să se determine capacitatea calorică a gazului electronic ultrarelativist degenerat

Soluție. Aplicînd formula (58.1) integralei (61.6) găsim

$$\Omega = \Omega_0 - \frac{(\mu T)^3}{6(c\hbar)^3} V.$$

De aici obținem entropia

$$S = \frac{\mu^2}{3(c\hbar)^3} VT = N \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{3c\hbar} T \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$$

și capacitatea calorică

$$C = N \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{3c\hbar} \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} T.$$

3. Să se determine ecuația de stare a gazului electronic relativist degenerat (energia electronului este legată de impulsul său prin relația $\varepsilon^2 = c^2p^2 + m^2c^4$).

Soluție. Pentru numărul de stări și impulsul limită avem formulele (57.1—2), iar energia totală este

$$E = \frac{Vc}{\pi^3\hbar^3} \int_0^{p_F} p^2 \sqrt{m^2c^2 + p^2}\, dp$$

de unde

$$E = \frac{Vc}{8\pi^2\hbar^3} \left\{ p_F (2p_F^2 + m^2c^2) \sqrt{p_F^2 + m^2c^2} - (mc)^4 \operatorname{Arsh} \frac{p_F}{mc} \right\}.$$

Pentru presiunea $P = -(\partial E/\partial V)_{S=0}$ avem

$$P = \frac{c}{8\pi^2\hbar^3} \left\{ p_F \left(\frac{2}{3} p_F^2 - m^2c^2\right) \sqrt{p_F^2 + m^2c^2} + (mc)^4 \operatorname{Arsh} \frac{p_F}{mc} \right\}.$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Formulele obținute este mai comod să fie scrise sub formă parametrică, introducînd ca parametru mărimea

$$\xi = \operatorname{Arsh} \frac{p_F}{mc};$$

Atunci obținem

$$\frac{N}{V} = \left(\frac{mc}{\hbar}\right)^3 \frac{1}{3\pi^2} \operatorname{sh}^3 \frac{\xi}{4}$$

$$P = \frac{m^4c^5}{32\pi^2\hbar^3}\left(\frac{1}{3}\operatorname{sh}\xi - \frac{8}{3}\operatorname{sh}\frac{\xi}{2} + \xi\right)$$

$$\frac{E}{V} = \frac{m^4c^5}{32\pi^2\hbar^3}(\operatorname{sh}\xi - \xi).$$

Potențialul chimic μ al gazului (incluzînd în el și energia de repaus a particulei) coincide cu energia limită $\varepsilon_F = \varepsilon(p_F)$. El este legat de densitate prin relația

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{3\pi^2\hbar^3}\left(\frac{\mu^2}{c^2} - m^2c^2\right)^{3/2};$$

§ 62. Gazul Bose degenerat

La temperaturi joase, proprietățile gazului Bose nu au nimic comun cu proprietățile gazului Fermi. Faptul este evident prin aceea că în cazul gazului Bose starea de energie cea mai joasă la $T=0$ trebuie să fie o stare cu $E=0$ (fiecare particulă fiind în starea cu $\varepsilon=0$), în timp ce gazul Fermi la zero absolut are o energie diferită de zero.

Dacă, la o densitate N/V dată a gazului, îi micșorăm acestuia temperatura, atunci potențialul chimic μ, dat de relația (56.5) (cu semnul inferior) va crește, adică — avînd în vedere că este negativ — valoarea lui absolută va descrește. El va avea valoarea $\mu=0$ la o temperatură determinată de relația

$$\frac{N}{V} = \frac{g(mT)^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty \frac{\sqrt{z}\,dz}{e^z - 1}. \tag{62.1}$$

Integrala care apare în această ecuație se poate exprima prin funcția ζ (v. nota de la pag. 161); notînd temperatura căutată cu T_0, obținem

$$T_0 = \frac{3{,}31}{g^{2/3}}\frac{\hbar}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \tag{62.2}$$

Pentru $T<T_0$ ecuația (56.5) nu are soluții negative, contrar situației care se cere în cazul statisticii Bose, unde potențialul chimic trebuie să fie negativ la orice temperatură.

Această contradicție aparentă este legată de faptul că, în condițiile date, nu se poate trece de la sumare [în formula 54.3)] la integrare [în formula (56.5)]. Într-adevăr, primul termen al sumei (cel cu $\varepsilon_k=0$) se înmulțește cu $\sqrt{\varepsilon}=0$, adică nu contribuie la sumă. Însă, pe măsură ce temperatura scade particulele trebuie să se adune toate pe starea cu energia cea mai joasă, adică exact în starea cu $\varepsilon=0$, pînă ce la $T=0$ ele se află toate în această stare.

Matematic, aceasta se evidențiază prin faptul că în suma (54.3), cînd trecem la limita $\mu \to 0$ suma tuturor termenilor seriei, excluzîndu-l pe primul, tinde către o limită finită [determinată de integrala (56.5)], iar primul termen (cu $\varepsilon_k = 0$) tinde către infinit. Făcînd pe μ să nu tindă spre zero, ci spre o valoare mică, dar finită, se poate, prin urmare, da acestui termen valoarea finită cerută.

Ca urmare, pentru $T < T_0$ lucrurile stau în felul următor: particulele cu energii $\varepsilon > 0$ sînt distribuite în acord cu formula (56.4) cu $\mu = 0$

$$dN_\varepsilon = \frac{gm^{3/2} V}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \frac{\sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon}{e^{\varepsilon/T} - 1}. \tag{62.3}$$

Numărul total de particule cu energii $\varepsilon > 0$ va fi, prin urmare,

$$N_{\varepsilon>0} = \int dN_\varepsilon = \frac{gV(mT)^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{z}\, dz}{e^z - 1} = N \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}.$$

Restul de particule

$$N_{\varepsilon=0} = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\right] \tag{62.4}$$

se găsesc în starea cu energia ce mai joasă, adică în starea cu $\varepsilon = 0$[1]. Energia gazului pentru $T < T_0$ este determinată, evident, numai de particulele care au $\varepsilon > 0$; punînd în (56.7) $\mu = 0$, avem

$$E = \frac{gV(mT)^{3/2} T}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{z^{3/2} dz}{e^z - 1}.$$

Această integrală se exprimă prin $\zeta(5/2)$ (v. nota de la pag. 161) și obținem

$$E = 0{,}770 NT \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} = 0{,}128 g \frac{m^{3/2} T^{5/2}}{\hbar^3} V. \tag{62.5}$$

De aici avem pentru capacitatea calorică

$$C_v = \frac{5E}{2T}, \tag{62.6}$$

adică ea este proporțională cu $T^{3/2}$. Integrînd capacitatea calorică obținem entropia

$$S = \frac{5E}{3T} \tag{62.7}$$

și energia liberă $F = E - TS$

$$F = -\frac{2}{3} E. \tag{62.8}$$

Ultimul rezultat este natural, deoarece pentru $\mu = 0$

$$F = \Phi - PV = N\mu + \Omega = \Omega.$$

---

[1] Fenomenul acumulării particulelor în starea cu $\varepsilon = 0$ se numește *condensare Bose-Einstein*. Subliniem că este vorba despre o „condensare în spațiul impulsurilor" și că nu există nici o condensare reală a gazului.

Pentru presiunea $P=-(\partial F/\partial V)_T$ avem

$$P=0{,}0851g\frac{m^{3/2}T^{5/2}}{\hbar^3}. \qquad (62.9)$$

Vedem că pentru $T<T_0$ presiunea este proporțională cu $T^{5/2}$ și nu depinde de volum. Acest rezultat este o consecință naturală a faptului că particulele, care se află în starea cu $\varepsilon=0$, au impuls zero și astfel nu contribuie la presiune.

În punctul $T=T_0$ toate mărimile termodinamice sînt continue. Se poate arăta, totuși, că derivata capacității calorice în raport cu temperatura are, în acest punct, un salt (v. problema de la sfîrșitul acestui paragraf). Curba capacității calorice ca funcție de temperatură are, la această temperatură, un punct singular, iar valoarea ei este maximă (și egală cu $1{,}28\cdot\frac{3}{2}N$)[1].

Problemă

Să se determine saltul derivatei $(\partial C_v/\partial T)_V$ în punctul $T=T_0$.

Soluție. Pentru rezolvarea problemei trebuie să determinăm energia gazului la valori mici, dar pozitive, ale lui $T-T_0$. Rescriem egalitatea (56.5) sub forma

$$N=N_0(T)+\frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty\left[\frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/T}-1}-\frac{1}{e^{\varepsilon/T}-1}\right]\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon$$

unde funcția $N_0(T)$ se determină prin egalitatea (62.1). Avînd în vedere că în apropierea punctului $T-T_0$, μ este mic și contribuția la integrală provine de la valorile mici ale lui ε, dezvoltăm integrandul și obținem pentru integrală

$$T\mu\int_0^\infty\frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon}(\varepsilon+|\mu|)}=-\pi T\sqrt{|\mu|}. \qquad (1)$$

Substituind această valoare a integralei în formula de mai sus și exprimînd pe μ prin $N-N_0$, obținem

$$-\mu=\frac{2\pi^2\hbar^6}{g^2m^3}\left(\frac{N_0-N}{TV}\right)^2.$$

Cu aceeași precizie putem scrie acum

$$\frac{\partial E}{\partial\mu}=-\frac{3}{2}\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}=\frac{3}{2}N\approx\frac{3}{2}N_0$$

de unde

$$E=E_0+\frac{3}{2}N_0\mu=E_0-\frac{3\pi^2\hbar^6}{g^2m^3}N_0\left(\frac{N_0-N}{TV}\right)^2$$

unde $E_0=E_0(T)$ este energia pentru $\mu=0$, adică funcția (62.5). Derivata a doua în raport cu temperatura a celui de-al doilea termen ne dă, evident, saltul căutat al derivatei capacității calorice. Efectuînd calculele, găsim

$$\Delta\left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right)_V=-\frac{6\pi^2\hbar^6}{g^2m^3V^2}\left[N_0\left(\frac{1}{T}\frac{\partial N_0}{\partial T}\right)^2\right]_{T=T_0}=-3{,}66\frac{N}{T_0}. \qquad (2)$$

Valoarea derivatei $(\partial C_v/\partial T)_V$ pentru $T=T_0-0$ este, conform cu (62.5), $+2{,}89\,N/T_0$, iar pentru $T=T_0+0$ ea este egală, prin urmare, cu $-0{,}77\,N/T_0$.

[1] Subliniem, totuși, că această comportare a capacității calorice este un rezultat al neglijării totale a interacției între particulele gazului; situația se schimbă dacă se ia în considerație o interacție oricît de slabă.

§ 63. Radiația termică

Una din cele mai importante aplicații ale statisticii Bose este radiația electromagnetică care se află în echilibru termic, așa numita *radiație termică* sau *radiație a corpului negru.*

Radiația corpului negru poate fi considerată ca un gaz format din fotoni. Liniaritatea ecuațiilor cîmpului electromagnetic se exprimă prin faptul că fotonii nu interacționează între ei (principiul superpoziției pentru cîmpul electromagnetic), astfel că gazul fotonic poate fi considerat ideal. Deoarece momentul cinetic propriu al fotonului este întreg, acest gaz se supune statisticii Bose.

Dacă radiația nu se află în vid, ci într-un mediu material, atunci pentru ca gazul fotonic să poată fi considerat ideal este necesar ca interacția radiației cu substanța să fie mică. Această condiție este îndeplinită în gaze (pentru întregul spectru al radiației, exceptînd frecvențele din apropierea liniilor de absorbție ale mediului); pentru substanțe de mare densitate, condiția este îndeplinită numai la temperaturi foarte înalte.

Trebuie, totuși, avut în vedere faptul că, deoarece factorii nu interacționează între ei, prezența materiei în cantitatea oricît de mică este absolut necesară pentru stabilirea echilibrului termic[1].

Mecanismul care duce la stabilirea echilibrului constă în emisia și absorbția continuă de fotoni de către materie. Aceasta dă gazului fotonic un caracter specific: numărul de particule N din gaz este o mărime variabilă și nu o mărime constantă dată, ca într-un gaz obișnuit. Astfel N însuși trebuie determinat din condiția de echilibru termic. Punînd condiția ca energia liberă a gazului (pentru T și V date) să fie minimă, obținem că una dintre condițiile necesare este $\partial F/\partial N=0$. Dar, deoarece $(\partial F/\partial N)_{T,V}=\mu$, găsim că potențialul chimic al gazului fotonic este egal cu zero

$$\mu=0. \tag{63.1}$$

Distribuția fotonilor pe diferite stări cuantice cu valori determinate ale impulsului $\hbar\mathbf{k}$ și ale energiei $\varepsilon=\hbar\omega=\hbar ck$ (și polarizare determinată) este dată, prin urmare, de formula (54.2) cu $\mu=0$

$$\bar{n}_k=\frac{1}{e^{\hbar\omega/T}-1}. \tag{63.2}$$

Aceasta este așa numita *distribuție Planck.*

Considerînd volumul suficient de mare, putem trece, în mod obișnuit (v. vol. II, § 52) de la o distribuție discretă la una continuă a frecvențelor proprii ale radiației. Numărul modurilor de oscilație cu componentele vectorului de undă $\mathbf{k}$ în intervalul $\mathrm{d}^3k=\mathrm{d}k_x\,\mathrm{d}k_y\,\mathrm{d}k_z$ este egal cu $V\mathrm{d}^3k/(2\pi)^3$, iar numărul modurilor de oscilație cu valoarea absolută a vectorului de undă în intervalul dk este

$$\frac{V}{(2\pi)^3}4\pi k^2\,\mathrm{d}k.$$

[1] Lăsînd la o parte interacția extrem de redusă legată de posibilitatea formării de perechi virtuale electron-pozitron (difuzia luminii pe lumină).

Introducînd frecvența $\omega = ck$ și înmulțind cu 2 (pentru cele două direcții de polarizare), obținem numărul stărilor cuantice ale fotonilor cu frecvențe între ω și $\omega + d\omega$

$$\frac{V\omega^2\, d\omega}{\pi^2 c^3}. \tag{63.3}$$

Înmulțind distribuția (63.2) cu această mărime, găsim numărul fotonilor în intervalul de frecvențe dat

$$dN_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2\, d\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1} \tag{63.4}$$

și înmulțind aceasta cu $\hbar\omega$, obținem energia radiației care se află în acest interval spectral

$$dE_\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3\, d\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1}. \tag{63.5}$$

Această formulă pentru distribuția spectrală a energiei corpului negru se numește *formula lui Planck*[1]. Exprimată prin lungimea de undă $\lambda = 2\pi c/\omega$ ea capătă forma

$$dE_\lambda = \frac{16\pi^2 c\hbar V}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{2\pi\hbar c/T\lambda} - 1}. \tag{63.6}$$

La frecvențe mici ($\hbar\omega \ll T$), formula (63.5) ne dă *formula Rayleigh-Jeans*

$$dE_\omega = V \frac{T}{\pi^2 c^3} \omega^2\, d\omega. \tag{63.7}$$

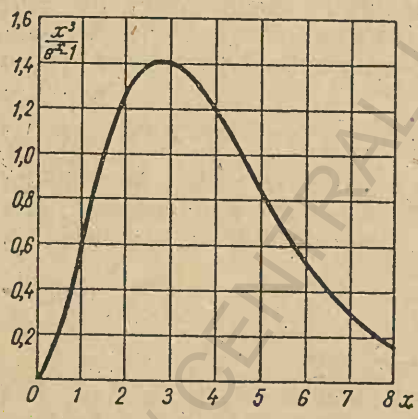


Fig. 7.

Observăm că în această formulă nu intră constanta cuantică și că ea poate fi obținută prin înmulțirea numărului frecvențelor proprii (63.3) cu T; în acest sens ea corespunde statisticii clasice în care fiecărui grad de libertate de vibrație îi revine o energie medie egală cu T (legea echipartiției, § 44).

În cazul limită opus al frecvențelor mari ($\hbar\omega \gg T$) formula (63.5) ne dă

$$dE_\omega = V \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\hbar\omega/T}\, d\omega \tag{63.8}$$

(*formula lui Wien*).

În figura 7 este reprezentat graficul funcției $x^3/(e^x - 1)$ care corespunde distribuției (63.5).

Densitatea spectrală a distribuției energiei corpului negru după frecvențe, $dE_\omega/d\omega$, are un maxim la frecvența $\omega = \omega_m$, care se determină din relația

$$\frac{\hbar\omega_m}{T} = 2{,}822. \tag{63.9}$$

[1] Descoperirea de către *M. Planck* în 1900 a acestei legi poate fi considerat ca începutul teoriei cuantice.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Astfel, cu creșterea temperaturii poziția maximului distribuției spectrale a energiei se deplasează spre frecvențe mai mari proporțional cu temperatura (*legea de deplasare*)[1].

Să calculăm funcțiile termodinamice ale radiației corpului negru. Pentru $\mu=0$ energia liberă F coincide cu Ω (deoarece $F=\Phi-PV=N\mu+\Omega$). Conform formulei (56.4), în care punem $\mu=0$ și trecem în modul cunoscut de la sumare la integrare [cu ajutorul relației (63.3)], obținem

$$F=T\frac{V}{\pi^2c^3}\int_0^\infty \omega^2 \ln\left(1-e^{-\hbar\omega/T}\right)\,d\omega. \tag{63.10}$$

Introducînd noua variabilă de integrare $x=\hbar\omega/T$ și integrînd prin părți, obținem

$$F=-V\frac{T^4}{3\pi^2\hbar^3c^3}\int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x-1}.$$

Integrala care apare în această formulă este egală cu $\pi^4/15$ (v. nota de la pag. 161). În acest fel,

$$F=-V\frac{\pi^2T^4}{45(\hbar c)^3}=-\frac{4\sigma}{3c}VT^4. \tag{63.11}$$

Dacă T se măsoară în grade, atunci coeficientul σ (*constanta Stefan-Boltzmann*) este egal cu

$$\sigma=\frac{\pi^2k^4}{60\hbar^3c^2}=5{,}67\cdot10^{-8}\ \text{kg/s}^3\cdot\text{K}^4 \tag{63.12}$$

Entropia este

$$S=-\frac{\partial F}{\partial T}=\frac{16\sigma}{3c}VT^3. \tag{63.13}$$

Ea este proporțională cu cubul temperaturii. Energia totală a radiației $E=F+TS$ este egală cu

$$E=\frac{4\sigma}{c}VT^4=-3F. \tag{63.14}$$

Această expresie ar fi putut fi obținută, evident, și prin integrarea directă a distribuției (63.5). Astfel, energia totală a radiației termice este proporțională cu puterea a patra a temperaturii (*legea lui Boltzmann*).

Pentru capacitatea calorică a radiației avem

$$C_v=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V=\frac{16\sigma}{c}T^3V. \tag{63.15}$$

---

[1] Densitatea distribuției spectrale în raport cu lungimea de undă $dE_\lambda/d\lambda$ are de asemenea un maxim, însă pentru o valoare dată de relația

$$2\pi\hbar c/T\lambda_m=4{,}965.$$

Astfel, poziția maximului (λ_m) al distribuției după lungimile de undă se deplasează invers proporțional cu temperatura.

În sfîrșit, presiunea

$$P=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T=\frac{4\sigma}{3c}T^4, \tag{63.16}$$

$$PV=\frac{E}{3}. \tag{63.17}$$

Așa cum era de așteptat, pentru radiația termică obținem aceeași expresie limită ca și pentru gazul electronic ultrarelativist (§ 61); relația (63.17) este rezultatul direct al faptului că dependența energiei fotonilor de impuls este liniară ($\varepsilon=cp$).

Numărul total al fotonilor în radiația termică este

$$N=\frac{V}{\pi^2c^3}\int_0^\infty\frac{\omega\,d\omega}{e^{\hbar\omega/T}-1}=\frac{VT^3}{\pi^2c^3\hbar^3}\int_0^\infty\frac{x^2\,dx}{e^x-1}.$$

Integrala care apare aici este egală cu $\zeta(3)$ (v. nota de la pag. 161). În acest fel

$$N=\frac{2\zeta(3)}{\pi^2}\left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3V=0{,}244\left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3V. \tag{63.18}$$

Într-o destindere adiabatică (sau compresie) a gazului de fotoni, volumul și temperatura sînt legate prin relația $VT^3=\text{const}$. Pe baza relației (63.16) presiunea și volumul sînt legate prin relația $PV^{4/3}=\text{const}$. Comparînd această relație cu relația (61.8) vedem că ecuația adiabatei gazului de fotoni coincide (așa cum era de așteptat) cu adiabata gazului ultrarelativist.

Să considerăm un corp oarecare în echilibru termic cu radiația neagră care îl înconjoară. Corpul reflectă și absoarbe continuu fotonii care cad pe el și, în același timp, emite noi fotoni, iar la echilibru toate aceste procese se compensează reciproc astfel încît distribuția după frecvențe și direcții a fotonilor să rămînă în medie neschimbată.

Ca urmare a izotropiei complete a radiației corpului negru fiecare element de volum radiază uniform un flux de energie în toate direcțiile. Să introducem notația

$$e_0(\omega)=\frac{1}{4\pi V}\frac{dE_\omega}{d\omega}=\frac{\hbar\omega^3}{4\pi^3c^3(e^{\hbar\omega/T}-1)} \tag{63.19}$$

pentru densitatea spectrală a radiației termice, raportată la unitatea de volum și la unitatea de unghi solid. Atunci densitatea fluxului de energie cu frecvențe în intervalul $d\omega$ care vine din fiecare punct într-o direcție care se află în elementul de unghi solid do va fi

$$ce_0(\omega)\,do\,d\omega.$$

Prin urmare, energia radiației (cu frecvențe $d\omega$), care cade în unitatea de timp pe unitatea de suprafață a corpului sub unghiul θ față de normala la suprafață, este

$$ce_0(\omega)\cos\theta\,do\,d\omega\quad(do=2\pi\sin\theta\,d\theta).$$

Să notăm prin $A(\omega,\theta)$ *puterea de absorbție* a corpului, ca funcție de frecvența radiației și de unghiul de incidență a acesteia; această mărime se determină ca fracțiunea de energie a radiației în intervalul de frecvențe dat, care cade pe suprafața corpului și este absorbită de acesta și nu include în ea

radiația ce trece prin corp, dacă o astfel de situație există. Atunci, cantitatea de radiație absorbită (într-o secundă pe m^2 de suprafață) va fi

$$ce_0(\omega)\, A(\omega, \theta) \cos\theta \, do \, d\omega. \tag{63.20}$$

Presupunem că corpul nu difuzează radiația și nu produce fluorescență, cu alte cuvinte reflexia se produce fără schimbarea unghiului θ și a frecvenței. În afară de aceasta, vom presupune că radiația nu trece prin corp; altfel spus, întreaga radiație care nu este reflectată este total absorbită. Atunci cantitatea de radiație (63.20) trebuie să fie compensată de radiația emisă de corpul însuși în aceeași direcție și cu aceeași frecvență. Notînd intensitatea de emisie (de pe 1 m^2 de suprafață) prin $J(\omega, \theta)\, d\omega\, d\theta$ și egalînd-o cu energia absorbită, obținem următoarea relație

$$J(\omega, \theta) = ce_0(\omega)\, A(\omega, \theta) \cos\theta. \tag{63.21}$$

Funcțiile $J(\omega, \theta)$ și $A(\omega, \theta)$, se înțelege, sînt diferite pentru diferite corpuri. Observăm totuși că raportul lor este independent de natura corpului și este o funcție universală de frecvență și direcție

$$\frac{J(\omega, \theta)}{A(\omega, \theta)} = ce_0(\omega) \cos\theta$$

care este determinată de distribuția de energie în spectrul corpului negru (la o temperatură egală cu cea a corpului); această afirmație constituie așa numita *lege a lui Kirchoff*.

Dacă corpul difuzează lumina, atunci legea lui Kirchoff poate fi formulată numai într-o formă mai restrînsă. Deoarece reflexia are loc în acest caz cu schimbarea unghiului θ, atunci pornind de la condiția de echilibru, putem cere numai ca radiația absorbită din toate direcțiile (la o frecvență dată) să fie egală cu radiația totală emisă în toate direcțiile

$$\int J(\omega, \theta)\, do = ce_0(\omega) \int A(\omega, \theta) \cos\theta \, d\theta. \tag{63.22}$$

Unghiul θ se poate schimba de asemenea și în cazul în care radiația poate trece prin corp (datorită refracției la intrarea și ieșirea radiației în și din corp). În acest caz relația (63.22) trebuie să fie integrată și pe întreaga suprafață a corpului; funcțiile $A(\omega, \theta)$ ș $J(\omega, \theta)$ depind, în acest caz, nu numai de natura corpului, ci și de forma acestuia și punctele suprafeței.

În sfîrșit, în prezența difuziei care se produce și cu schimbarea frecvenței (*fluorescența*), legea lui Kirchhoff are loc numai pentru integralele complete după direcții și după frecvențele radiației

$$\iint J(\omega, \theta)\, do\, d\omega = \iint ce_0(\omega) A(\omega, \theta) \cos\theta \, do \, d\omega. \tag{63.23}$$

Un corp care absoarbe toată radiația care cade pe el se numește *corp absolut negru*[1]. Pentru un astfel de corp, prin definiție, $A(\omega, \theta) = 1$ și puterea sa de emisie este complet determinată de funcția

$$J_0(\omega, \theta) = ce_0(\omega) \cos\theta, \tag{63.24}$$

[1] Un astfel de corp poate fi realizat sub forma unei cavități cu pereți puternic absorbanți și prevăzut cu o mică deschidere în unul dintre ei. Orice rază care pătrunde în interior prin această deschidere ar putea să iasă înapoi, însă, după un număr mare de reflexii. Astfel, dacă deschiderea are dimensiuni suficient de mici, cavitatea va absorbi practic toată radiația care cade pe gaură și pătrunde în interior și astfel suprafața găurii poate fi considerată un corp absolut negru.

aceeași pentru toate corpurile absolut negre. Reamintim că intensitatea de emisie a corpului absolut negru depinde foarte simplu de direcție, ea fiind proporțională cu cosinusul unghiului pe care îl face cu normala la suprafața corpului. Intensitatea totală de emisie a corpului absolut negru J_0 se obține integrînd (63.24) după toate frecvențele și după întreg unghiul solid corespunzător unei emisfere

$$J_0 = c \int_0^{\infty} e_0(\omega)\, d\omega \cdot \int_0^{\pi/2} 2\pi \cos\theta \sin\theta\, d\theta = \frac{cE}{4V}$$

unde E se determină prin formula (63.14). În acest fel

$$J_0 = \sigma T^4, \tag{63.25}$$

adică intensitatea totală de emisie a corpului absolut negru este proporțională cu puterea a patra a temperaturii acestuia.

În sfîrșit, să examinăm radiația care nu se află în echilibru termic, abaterea de la echilibru putîndu-se referi atît la distribuția după direcții cît și la distribuția după frecvențe. Fie $e(\omega, \mathbf{n})\, d\omega\, do$ densitatea spațială a acestei radiații în intervalul spectral $d\omega$ și cu direcția $\mathbf{n}$ a vectorului de undă în elementul de unghi solid do. Se poate introduce conceptul de temperatură a radiației într-un mic interval de frecvențe și direcții ca fiind temperatura pentru care densitatea $e(\omega, \mathbf{n})$ este egală cu valoarea dată de formula lui Planck, adică

$$e(\omega, \mathbf{n}) = e_0(\omega).$$

Notînd această temperatură cu $T_{\omega \mathbf{n}}$, vom avea

$$T_{\omega \mathbf{n}} = \frac{\hbar\omega}{\ln\left\{1 + \dfrac{\hbar\omega^3}{4\pi^3 c^3} \dfrac{1}{e(\omega, \mathbf{n})}\right\}}. \tag{63.26}$$

Să ne imaginăm un corp absolut negru, care radiază în spațiul înconjurător (vid). Radiația se propagă liber de-a lungul razelor de lumină și în afara corpului ea nu va mai fi în echilibru termic; ea nu va mai fi nici izotropă, așa cum trebuie să fie o radiație de echilibru. Deoarece fotonii se propagă în vid fără să interacționeze între ei avem baza necesară pentru aplicarea strictă a teoremei Liouville pentru funcția de distribuție a fotonilor în spațiul fazelor, adică după coordonatele și componentele vectorului lor de undă[1]. Conform acestei teoreme, funcția de distribuție rămîne constantă de-a lungul traiectoriilor de fază. Dar funcția de distribuție coincide, pînă la un factor ce depinde de frecvențe, cu densitatea spațială a radiației $e(\omega, \mathbf{n}, \mathbf{r})$ de frecvență și direcție date. Deoarece frecvența radiației de asemenea nu se modifică în decursul propagării sale, putem formula următorul rezultat foarte important: în fiecare element de unghi solid, în care (din punctul dat al spațiului) se propagă radiația, densitatea acesteia $e(\omega, \mathbf{n}, \mathbf{r})$ va fi egală cu densitatea din interiorul corpului negru care a emis-o, adică va fi egală cu densitatea $e_0(\omega)$ a radiației corpului negru. În același timp, deși în radiația de echilibru această densitate există pentru toate direcțiile, în cazul de față ea există numai pentru un anumit interval de direcții.

[1] Dacă considerăm cazul limită al opticii geometrice putem vorbi de coordonatele fotonilor.

Definind temperatura radiației de neechilibru prin (63.26) putem exprima acest rezultat în alt mod spunînd că temperatura $T_{\omega n}$ va fi egală cu temperatura T a corpului negru radiată în toate direcțiile în care (în fiecare punct dat al spațiului) se propagă radiația. Dacă se definește temperatura radiației ca valoarea medie pe toate direcțiile, atunci este clar că ea va fi mai mică decît cea a corpului negru.

Toate aceste consecințe ale teoremei Liouville sînt, de asemenea, valabile și cînd sînt prezente oglinzi reflectătoare sau lentile, în condițiile în care este aplicabilă optica geometrică.

Cu ajutorul lentilelor sau a oglinzilor se poate focaliza radiația, adică putem crește numărul direcțiilor de-a lungul cărora se propagă razele (într-un punct dat al spațiului). Prin aceasta putem crește temperatura medie a radiației în acest punct; totuși, așa cum rezultă din cele spuse mai sus, ea nu poate fi făcută mai mare decît temperatura corpului negru care a emis radiația.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL VI

CORPURI SOLIDE

§ 64. Corpuri solide la temperaturi joase

Alte obiecte la care pot fi aplicate cu succes metodele statisticii pentru calculul mărimilor termodinamice sînt corpurile solide. Proprietatea caracteristică a acestor corpuri constă în aceea că atomii din care sînt formați execută doar mici oscilații în jurul unor anumite poziții de echilibru, care formează nodurile unei rețele cristaline. Aranjamentul punctelor rețelei care corespunde la echilibrul termic al corpului trebuie să fie, într-un anumit fel, privilegiat față de orice altă repartiție posibilă și, ca urmare, rețeaua este regulată. Cu alte cuvinte, la echilibru termic corpul trebuie să fie *cristalin*.

Conform mecanicii clasice, la zero absolut toți atomii trebuie să se afle în pozițiile de echilibru în stare de repaus, iar energia lor potențială de interacție trebuie să fie minimă. De aceea, la temperaturi suficient de joase atomii nu pot efectua decît mici oscilații, adică toate corpurile trebuie să fie solide. În realitate, efectele cuantice pot, totuși, duce la abateri de la această regulă. Astfel este heliul lichid — unica substanță care rămîne lichidă la zero absolut (la presiuni nu prea mari); toate celelalte substanțe se solidifică mult mai înainte, pentru ca efectele cuantice să devină importante[1].

Pentru ca corpul să fie solid, temperatura lui trebuie să fie, în orice caz, mică în comparație cu energia de interacție a atomilor constituenți (în realitate la temperaturi mai inalte toate corpurile solide se topesc sau se descompun chimic). De aceasta este legat și faptul că vibrațiile atomilor corpului solid în jurul pozițiilor lor de echilibru trebuie să fie totdeauna mici.

Pe lîngă cristale, în natură există de asemenea și corpuri solide *amorfe*, în care atomii oscilează în jurul unor puncte haotic distribuite. Din punct de vedere termodinamic astfel de corpuri sînt metastabile și cu trecerea timpului ele trebuie că cristalizeze. În realitate, timpul de relaxare al unui astfel de proces este așa de mare încît corpurile amorfe pot fi considerate ca fiind practic stabile.

[1] Efectele cuantice devin importante cînd lungimea de undă de Broglie, corespunzătoare mișcării termice a atomilor, devine comparabilă cu distanța dintre atomi. În heliul lichid aceasta are loc la 2—3 K.

Toate calculele care urmează se referă atît la corpurile solide cristaline, cît și la cele amorfe. Diferența constă numai în aceea că pentru solidele amorfe nu se poate aplica teorema Nernst, ele nefiind în stare de echilibru complet, și cînd $T \to 0$ entropia lor tinde către o valoare diferită de zero. De aceea, pentru corpurile amorfe, la formula (64.1) care se va obține mai jos la entropie trebuie adăugat un termen constant S_0 (iar la energia liberă un termen corespunzător TS_0); această mică constantă, neesențială, care nu are nici un efect asupra capacității calorice a corpului, va fi omisă în cele ce urmează.

Entropia reziduală, care nu dispare la $T \to 0$, se poate observa și la solidele cristaline în legătură cu așa numitul fenomen de *ordonare* a cristalelor.

Dacă numărul nodurilor rețelei cristaline în care se pot afla atomii dintr-o anumită specie coincide cu numărul acestor atomi, atunci în jurul fiecărui nod se va afla un singur atom; cu alte cuvinte, probabilitatea de a găsi în apropierea fiecărui nod un atom (din specia dată) este egală cu unitatea. Astfel de cristale se numesc *complet ordonate*. Există, totuși, cristale în care atomii se pot găsi nu numai în locurile „lor" (pe care le ocupă la ordonarea completă), ci și în anumite locuri „străine". În acest caz numărul nodurilor, în care se poate afla un atom dintr-o specie dată, întrece numărul acestor atomi; în consecință, evident, probabilitatea de a găsi un atom dintr-o specie dată, atît în nodurile vechi cît și în cele noi, va fi diferită de unitate.

Astfel, de exemplu, monoxidul solid de carbon este un cristal molecular în care molecula de CO poate avea două orientări opuse, care se obțin una din alta permutînd între ei atomii C și O; numărul locurilor în care se pot afla atomii C (sau O), în acest caz, este dublu față de numărul atomilor.

În starea de echilibru termodinamic complet, la temperatura absolută de zero grade Kelvin, fiecare cristal trebuie să fie complet ordonat și atomii fiecărei specii trebuie să ocupe locuri complet determinate[1].

Totuși, datorită faptului că procesul de reconstrucție a rețelei este foarte lent — în particular, la temperaturi joase — cristalul, care nu este total ordonat la temperaturi înalte, practic rămîne la fel și la temperaturi foarte joase. O astfel de „înghețare" a neordonării duce la apariția în entropia cristalului a unui termen rezidual constant. Astfel, în exemplul dat mai sus al cristalului de CO, dacă molecula de CO ocupă cu probabilitate egală ambele orientări, entropia reziduală va fi egală cu $S_0 = \ln 2$.

Fie N numărul celulelor elementare în rețeaua cristalină și ν numărul atomilor dintr-o celulă. Atunci numărul total de atomi va fi $N\nu$. Din numărul total $3N\nu$ de grade de libertate, trei corespund mișcării de translație și trei mișcării de rotație ca întreg a solidului. De aceea, numărul gradelor de libertate de vibrație este $3N\nu - 6$; totuși, avînd în vedere că $3N\nu$ este foarte mare, putem neglija numărul 6 față de acest număr enorm și să considerăm simplu că numărul gradelor de libertate de vibrație este $3N\nu$.

Subliniem că în studiul corpurilor solide nu vom lua în nici un fel în considerație gradele de libertate „interne" (electronice) ale atomilor. De aceea,

[1] Riguros vorbind, această afirmație este adevărată numai dacă se neglijează efectele cuantice. Acestea pot deveni esențiale (la $T=0$) dacă amplitudinea oscilațiilor de zero ale atomilor în rețea este comparabilă cu distanța dintre atomi. În astfel de „cristale cuantice" este posibilă, în principiu, situația în care în starea lor fundamentală (starea de la $T=0$), numărul nodurilor să întrecă numărul atomilor. Existența unor astfel de defecte „de zero" (vacanțe libere), nelocalizate într-un anumit nod al rețelei (cum ar fi într-un cristal „clasic"), dar care reprezintă proprietăți colective ale rețelei, nu distrug periodicitatea riguroasă a acesteia (vezi: *A. F. Andreev, I. M. Lifșiț*, J.E.T.F., 56, 2 057, 1969).

dacă aceste grade de libertate sînt importante (cum ar fi, de exemplu, în metale) trebuie avut în vedere că formulele de mai jos se referă numai la acea parte a funcţiilor termodinamice (aşa numita *parte de reţea*) ale solidului care este determinată de vibraţia atomilor. Pentru a obţine valorile totale ale acestor funcţii, la partea de reţea trebuie adăugată şi contribuţia electronică.

Din punct de vedere mecanic, sistemul cu $3Nv$ grade de libertate poate fi examinat ca un sistem de $3Nv$ oscilatori armonici independenţi, fiecare corespunzînd la un mod de vibraţie separat. Mărimile termodinamice, determinate de un grad de libertate de vibraţie, au fost deja calculate în § 49. Pe baza acestor formule putem scrie direct energia liberă a corpului solid sub forma[1]

$$F = N\varepsilon_0 + T\sum_\alpha \ln\left(1 - e^{-\hbar\omega_\alpha/T}\right). \tag{64.1}$$

Sumarea se face pe toate cele $3Nv$ oscilaţii normale, care sînt numerotate cu ajutorul indicelui[2] α. La suma pe vibraţii am adăugat termenul $N\varepsilon_0$, care reprezintă energia tuturor atomilor corpului în poziţii de echilibru (mai exact, în starea de vibraţie zero); acest termen depinde de densitate, dar nu depinde de temperatură: $\varepsilon_0 = \varepsilon_0(N/V)$.

Să examinăm cazul limită al temperaturilor joase. La T mic în suma după α joacă rol numai termenii cu frecvenţe mici: $\hbar\omega_\alpha \sim T$. Dar oscilaţiile de joasă frecvenţă nu reprezintă altceva decît obişnuitele *unde sonore*. Lungimea de undă a undei sonore este legată de frecvenţă printr-o relaţie de forma $\lambda \sim u/\omega$, unde u este viteza sunetului. În undele sonore lungimea de undă este mare în comparaţie cu constanta reţelei a ($\lambda \gg a$); aceasta înseamnă că $\omega \ll u/a$. Cu alte cuvinte, oscilaţia poate fi tratată ca o undă sonoră la temperaturi

$$T \ll \frac{\hbar u}{a}. \tag{64.2}$$

Să presupunem că corpul solid este izotrop (corp solid amorf). După cum se ştie (v. vol. VII, § 22), într-un corp solid izotrop este posibilă propagarea undelor sonore longitudinale (a căror viteză o vom nota cu u_l) şi a undelor transversale cu două direcţii de polarizare independente (şi o singură viteză de propagare u_t). Frecvenţa acestor unde este legată de valoarea absolută a vectorului de undă k prin relaţiile liniare $\omega = u_l k$ sau $\omega = u_t k$.

Numărul oscilaţiilor proprii în spectrul undelor sonore cu valoarea absolută a vectorului de undă cuprins în intervalul dk şi cu o polarizare dată este

$$V\frac{4\pi k^2\,dk}{(2\pi)^3}$$

unde V este volumul corpului. Punînd pentru una dintre cele trei polarizări independente $k = \omega/u_l$ şi pentru celelalte două $k = \omega/u_t$, găsim că, în total, în intervalul $d\omega$ există următorul număr de oscilaţii

$$V\frac{\omega^2\,d\omega}{2\pi^2}\left(\frac{1}{u_l^3} + \frac{2}{u_t^3}\right). \tag{64.3}$$

---

[1] Cuantificarea oscilaţiilor a fost făcută pentru prima dată de către *Einstein* (1907), care a aplicat-o la calculul mărimilor termodinamice ale corpului solid.

[2] Pentru reprezentarea integrală a acestei formule v. (71.7).

Să introducem valoarea medie $\bar{u}$ a vitezei sunetului prin relația

$$\frac{3}{\bar{u}^3}=\frac{2}{u_t^3}+\frac{1}{u_l^3}.$$

Cu aceasta, expresia (64.3) se scrie sub forma

$$V\frac{3\omega^2\,d\omega}{2\pi^3\bar{u}^3}. \tag{64.4}$$

Sub această formă ea este aplicabilă nu numai corpurilor izotrope, ci și celor cristaline, caz în care prin $\bar{u}=\bar{u}(V/N)$ vom înțelege o anumită viteză medie de propagare a sunetului în cristal. Determinarea legii de mediere cere rezolvarea problemei teoriei elasticității cu privire la propagarea sunetului în cristalul de simetrie dată[1].

Cu ajutorul expresiei (64.4), efectuăm în (64.1) trecerea de la sumare la integrare și obținem

$$F=N\varepsilon_0+T\frac{3V}{2\pi^2\bar{u}^3}\int_0^\infty \ln\left(1-e^{-\hbar\omega/T}\right)\omega^2\,d\omega \tag{64.5}$$

(datorită convergenței rapide a integralei la T mici, integrarea se poate extinde pînă la infinit). Această expresie (pînă la termenul $N\varepsilon_0$) diferă de formula (63.10) pentru energia liberă a radiației corpului negru numai prin înlocuirea vitezei luminii c cu viteza sunetului $\bar{u}$ și a factorului 3/2. Această analogie este foarte naturală. Într-adevăr, frecvența sunetului este legată de vectorul de undă exact în același mod ca și în cazul luminii (relație liniară). Numerele întregi v_α, care apar la nivelele de energie $\Sigma v_\alpha\hbar\omega_\alpha$ ale sistemului oscilatorilor sonori, pot fi privite ca numere de ocupare a diferitelor stări cuantice cu energiile $\varepsilon_\alpha=\hbar\omega_\alpha$, iar valoarea acestor numere este arbitrară (ca în statistica Bose). Apariția factorului suplimentar 3/2 în (64.5) este determinată de faptul că undele sonore au trei polarizări și nu două ca în cazul radiației termice.

În acest fel, putem — fără a repeta calculele, folosind expresia (63.11) obținută în § 63 pentru energia liberă a radiației termice — să înlocuim acolo c cu $\bar{u}$ și să înmulțim apoi cu factorul 3/2. Energia liberă a corpului solid va fi egală, prin urmare, cu

$$F=N\varepsilon_0-V\frac{\pi^2T^4}{30(\hbar\bar{u})^3} \tag{64.6}$$

și entropia corpului va fi

$$S=V\frac{2\pi^2T^3}{15(\hbar\bar{u})^3} \tag{64.7}$$

iar energia

$$E=N\varepsilon_0+V\frac{\pi^2T^4}{10(\hbar\bar{u})^3} \tag{64.8}$$

capacitatea calorică fiind dată de

$$C=\frac{2\pi^2}{5(\hbar\bar{u})^3}T^3V. \tag{64.9}$$

[1] Reamintim că într-un mediu anizotrop există, în general, trei ramuri diferite ale spectrului undelor sonore, în fiecare din acestea viteza de propagare depinzînd de direcție (v. vol. III, § 22).

Astfel, capacitatea calorică a corpului solid la temperaturi joase este proporțională cu cubul temperaturii (*P. Debye*, 1912)[1]. Am scris simplu C pentru capacitatea calorică (fără a face distincția între C_v și C_p), deoarece la temperaturi joase diferența $C_p - C_v$ este foarte mică în comparație cu însăși capacitatea calorică (v. § 23; în cazul de față $S \sim T^3$ și, de aceea, $C_p - C_v \sim T^7$).

Pentru corpurile solide cu rețea cristalină simplă (elemente sau compuși simpli) legea T^3 pentru capacitatea calorică începe să se aplice de la temperaturi de ordinul a zece grade. Pentru corpuri cu structură cristalină complicată, ne putem aștepta ca această lege să se aplice la temperaturi mult mai joase.

§ 65. Corpuri solide la temperaturi înalte

Să ne întoarcem acum la cazul limită opus, al temperaturilor înalte (de ordinul de mărime $T \gg \hbar u/a$, a fiind constanta rețelei). În acest caz putem pune

$$1 - e^{-\hbar\omega_\alpha/T} \approx \frac{\hbar\omega_\alpha}{T}$$

și formula (64.1) capătă forma

$$F = N\varepsilon_0 + T\sum_\alpha \ln \frac{\hbar\omega_\alpha}{T}\,. \tag{65.1}$$

În suma după α există în total $3N\nu$ termeni; introducem „media geometrică" a frecvenței $\overline{\omega}$ prin relația

$$\ln \overline{\omega} = \frac{1}{3N\nu}\sum_\alpha \ln \omega_\alpha\,. \tag{65.2}$$

Atunci pentru energia liberă a corpului solid obținem formula

$$F = N\varepsilon_0 - 3N\nu T \ln T + 3N\nu T \ln \hbar\overline{\omega}. \tag{65.3}$$

Frecvența medie $\overline{\omega}$, ca și $\bar{u}$, este o anumită funcție de densitate: $\overline{\omega} = \overline{\omega}(V/N)$

Din (65.3) găsim energia corpului $E = F - T\frac{\partial F}{\partial T}$

$$E = N\varepsilon_0 + 3N\nu T. \tag{65.4}$$

Cazul temperaturilor înalte corespunde tratării clasice a problemei oscilațiilor atomilor; de aceea, este natural ca formula (65.4) să fie în acord perfect cu legea echipartiției (§ 44): fiecăruia din cei $3N\nu$ oscilatori îi revine o energie egală cu T (ignorînd constanta $N\varepsilon_0$).

Pentru capacitatea calorică avem

$$C = Nc = 3N\nu \tag{65.5}$$

[1] Reamintim că în prezența „gradelor de libertate electronice" aceste formule determină numai contribuția rețelei la mărimile termodinamice. Însă, chiar în prezența contribuției electronice (la metale), ultima nu se reflectă, de exemplu, în capacitatea calorică decît la temperaturi de cîteva grade.

unde $c=3\nu$ este capacitatea calorică pe celulă. Din nou scriem capacitatea calorică simplu ca C, avînd în vedere că pentru corpul solid diferența dintre C_p și C_v este neglijabilă (v. sfîrșitul § 67).

În acest fel, la temperaturi suficient de înalte capacitatea calorică a corpului solid este constantă, depinzînd numai de numărul de atomi din corp. În particular, capacitatea calorică atomică a oricărei rețele atomice trebuie să fie aceeași și egală cu $3(\nu=1)$ — așa numita *lege Dulong-Petit*. La temperaturi obișnuite această lege este foarte bine satisfăcută pentru multe elemente. Formula (65.5) este satisfăcută la temperaturi înalte și pentru o serie de compuși simpli; pentru compușii mai complicați această valoare limită a capacității calorice, în general, nu este atinsă (deoarece topirea substanței sau descompunerea ei începe mai devreme).

Substituind (65.5) în (65.3) și (65.4) putem exprima energia liberă și energia corpului solid sub forma

$$F=N\varepsilon_0-NcT\ln T+NcT\ln\hbar\overline{\omega} \tag{65.6}$$

$$E=N\varepsilon_0+NcT. \tag{65.7}$$

Entropia $S=-\partial F/\partial T$ este egală cu

$$S=Nc\ln T-Nc\ln\frac{\hbar\overline{\omega}}{e}. \tag{65.8}$$

Formula (65.1) se poate, în sfîrșit, deduce și din statistica clasică, pornind de la formula generală (31.5)

$$F=-T\ln\int' e^{-E(p,q)/T}\,d\Gamma. \tag{65.9}$$

În cazul corpului solid integrarea după coordonate în această integrală se face în felul următor: fiecare atom este considerat a fi în vecinătatea unui nod determinat al rețelei și integrarea după coordonatele sale se face numai pe un mic volum în jurul acestui nod; este clar că toate punctele din regiunea de integrarea astfel definită corespund la microstări fizic distincte și nu este necesar să introducem nici un factor suplimentar în integrală[1].

Substituim în (65.9) energia, exprimată prin coordonatele și impulsurile oscilațiilor normale,

$$E(p,q)=\frac{1}{2}\sum_{\alpha}(p_\alpha^2+\omega_\alpha^2q_\alpha^2) \tag{65.10}$$

și $d\Gamma$ scris sub forma

$$d\Gamma=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N\nu}}\prod_{\alpha}dp_\alpha\,dq_\alpha.$$

Cu aceasta, integrala se descompune într-un produs de $3N\nu$ integrale identice de forma

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left\{-\frac{p_\alpha^2+\omega_\alpha^2q_\alpha^2}{2T}\right\}dp\,dq=\frac{2\pi T}{\omega_\alpha}$$

[1] Așa cum am făcut în cazul gazelor unde integrarea pe coordonatele fiecărei particule se făcea pe întregul volum (v. sfîrșitul § 31).

obținîndu-se ca rezultat formula (65.1) (avînd în vedere convergența rapidă a integralei, integrarea după dq_α se poate extinde de la $-\infty$ la $+\infty$).

La temperaturi suficient de înalte (numai dacă corpul solid nu se topește sau nu se descompune), efectele anarmonice pot juca un rol important.

Influența caracteristică a acestor efecte asupra funcțiilor termodinamice ale corpului poate fi luată în considerație în felul următor (compară cu calculele analoge pentru gaze din § 49). Pentru luarea în considerare a termenilor următori (după cei pătratici) din dezvoltarea energiei potențiale de vibrație după puterile lui q_α vom scrie

$$E(p, q)=f_2(p, q)+f_3(q)+f_2(q)+\ldots$$

unde $f_2(p, q)$ este expresia armonică (65.10) (formă pătratică în q_α și p_α), iar $f_3(q)$, $f_4(q)$ sînt funcții omogene de gradul trei, patru etc. în raport cu q_α. Făcînd în integrala statistică (65.9) schimbarea de variabile $q_\alpha=q'_\alpha\sqrt{T}$, $p_\alpha=p'_\alpha\sqrt{T}$ obținem

$$Z=\int' e^{-E(p, q)/T}\,d\Gamma=T^{3N_0}\int' \exp\{-f_2(p', q')-\sqrt{T}f_3(q')-Tf_4(q')-\ldots\}\,d\Gamma.$$

Observăm că în dezvoltarea integrandului după puterile temperaturii, toate puterile impare ale lui $\sqrt{T}$ se înmulțesc cu funcții impare în coordonate și care se anulează la integrare. De aceea, Z se reprezintă sub forma $Z=Z_0+TZ_1+T^2Z_2+\ldots$, care conține numai puteri întregi ale temperaturii. Ținînd cont de acest lucru, găsim că primul termen de corecție la energia liberă are forma

$$F_{anarm}=AT^2, \tag{65.11}$$

adică este proporțional cu pătratul temperaturii. În capacitatea calorică aceasta va duce la apariția unui termen de corecție proporțional cu temperatura[1]. Subliniem că dezvoltarea despre care este vorba aici, în esență, este o dezvoltare după puterile parametrului T/ε_0, care este întotdeauna mic și nu în raport cu $T/\hbar\bar{\omega}$ care, în cazul de față este mare.

Probleme

1. Să se determine lucrul maxim care se poate obține de la două corpuri solide identice (cu temperaturile T_1 și T_2) la egalizarea temperaturilor lor.

Soluție. Analog cu soluția problemei 12, § 43, găsim

$$|R|_{max}=Nc\,(\sqrt{T_1}-\sqrt{T_2})^2.$$

2. Să se determine lucrul maxim, care se poate obține la răcirea unui corp solid de la temperatura sa T pînă la temperatura mediului T_0 (volumul fiind constant).

Soluție. Conform formulei (20.3) găsim

$$|R|_{max}=Nc(T-T_0)+NcT_0\ln\frac{T_0}{T}.$$

[1] Această corecție este de obicei negativă, ceea ce corespunde cu $A>0$ în formula (65.11).

§ 66. Formula de interpolare a lui Debye

Am văzut astfel că, în ambele cazuri limită al temperaturilor joase și înalte, este posibil a face calcule suficient de complete ale mărimilor termodinamice ale corpului solid. În domeniul temperaturilor intermediare, un astfel de calcul sub formă generală nu este posibil, deoarece suma după frecvențe din (64.1) depinde în mod esențial de distribuția concretă a frecvențelor pe întreg spectrul de oscilație a corpului solid.

Astfel, devine foarte importantă o formulă de interpolare unică, care să dea valorile corecte ale mărimilor termodinamice, în cele două cazuri limită. Soluția acestei probleme nu este însă unică. Ne putem totuși aștepta ca o formulă de interpolare convenabil construită să descrie corect, cel puțin calitativ, comportarea corpului în întreg domeniul intermediar de temperaturi.

Forma funcțiilor termodinamice ale corpului solid la temperaturi joase este determinată de distribuția frecvențelor (64.4) în spectrul de vibrație. La temperaturi înalte este esențial că toți cei $3N\nu$ oscilatori sînt excitați. De aceea, pentru găsirea formulei de interpolare căutate este natural să pornim de la un model în care frecvențele sînt distribuite pe întregul spectru de vibrație în acord cu legea (64.4) (care, în realitate este adevărată numai pentru frecvențe joase), iar spectrul începe la $\omega=0$ și se termină la o anumită frecvență finită $\omega=\omega_m$; aceasta se determină din condiția ca numărul total al modurilor de vibrație să fie egal cu $3N\nu$

$$\frac{3V}{2\pi^2\bar{u}^3}\int_0^{\omega_m}\omega^2\,d\omega=\frac{V\omega_m^3}{2\pi^2\bar{u}^3}=3N\nu$$

de unde

$$\omega_m=\bar{u}\left(\frac{6\pi^2N\nu}{V}\right)^{1/3}. \tag{66.1}$$

Astfel distribuția de frecvență în modelul examinat este dată de formula

$$9N\nu\frac{\omega^2\,d\omega}{\omega_m^3}\qquad(\omega\leqslant\omega_m) \tag{66.2}$$

pentru numărul oscilațiilor cu frecvențele în intervalul $d\omega$ (am exprimat $\bar{u}$ prin ω_m).

Trecînd în (64.1) de la sumă la integrală, obținem

$$F=N\varepsilon_0+T\frac{9N\nu}{\omega_m^3}\int_0^{\omega_m}\omega^2\ln\left(1-e^{-\hbar\omega/T}\right)d\omega.$$

Să introducem *temperatura Debye* sau *temperatura caracteristică a corpului* Θ, determinată prin relația

$$\Theta=\hbar\omega_m$$

(se înțelege că Θ este funcție de densitatea corpului). Energia liberă devine astfel

$$F=N\varepsilon_0+9N\nu T\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3\int_0^{\Theta/T}z^2\ln\left(1-e^{-z}\right)dz. \tag{66.4}$$

Integrînd prin părți și introducînd *funcția Debye*

$$D(x)=\frac{3}{x^3}\int_0^x \frac{z^3\,dz}{e^z-1} \tag{66.5}$$

putem scrie această formulă sub forma

$$F=N\varepsilon_0+N\nu T\left[3\ln(1-e^{-\Theta/T})-D\left(\frac{\Theta}{T}\right)\right]. \tag{66.6}$$

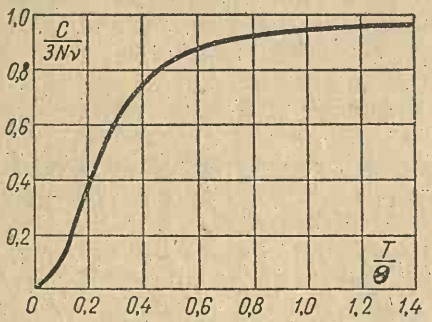


Fig. 8.

Pentru energia $E=F-T\frac{\partial F}{\partial T}$ obținem de aici

$$E=N\varepsilon_0+3N\nu TD\left(\frac{\Theta}{T}\right), \tag{66.7}$$

și pentru capacitatea calorică

$$C=3N\nu\left\{D\left(\frac{\Theta}{T}\right)-\frac{\Theta}{T}D'\left(\frac{\Theta}{T}\right)\right. \tag{66.8}$$

În figura 8 este reprezentată dependența funcției $C/3N\nu$ de T/Θ.

Formulele (66.6—8) reprezintă formulele de interpolare căutate pentru mărimile termodinamice ale corpului solid (*P. Debye*, 1912).

Se vede ușor că în ambele cazuri limită aceste formule dau într-adevăr rezultate corecte. Pentru $T\ll\Theta$ (temperaturi joase) argumentul funcției Debye este mare. În primă aproximație putem înlocui x cu ∞ la limita superioară a integralei care apare în definiția funcției $D(x)$ în (66.5); integrala care rezultă este egală cu $\pi^4/15$, astfel că[1]

$$D(x)\approx\frac{\pi^4}{5x^3}\qquad(x\gg1).$$

Înlocuind aceasta în (66.8) obținem

$$C=\frac{12N\nu\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3, \tag{66.9}$$

ceea ce coincide cu (64.9). Pentru temperaturi înalte ($T\gg\Theta$) argumentul funcției Debye este mic; pentru $x\ll1$ în primă aproximație[2] $D(x)\approx1$ și din

---

[1] Înlocuind integrala $\int_0^x$ cu $\int_0^\infty-\int_x^\infty$, dezvoltînd în serie $(e^z-1)^{-1}$ din a doua integrală după puterile lui e^{-z} și integrînd termen cu termen, găsim că pentru $x\gg1$

$$D(x)=\frac{\pi^4}{5x^3}-3e^{-x}\left\{1+O\left(\frac{1}{x}\right)\right\}.$$

Valoarea dată în text este deci corectă pînă la termenii care sînt exponențial mici.

[2] La $x\ll1$ dezvoltarea directă a integrandului după puterile lui x și integrînd apoi se obține

$$D(x)=1-\frac{3}{8}x+\frac{1}{20}x^3-\dots$$

(66.8) avem: $C=3N\nu$, din nou un rezultat ce coincide cu rezultatul obținut mai sus (66.5)[1].

Este util să notăm că comportarea reală a funcției $D(x)$ arată că criteriul de aplicare a formulei limită pentru capacitatea calorică este valoarea relativă a lui T și $\Theta/4$; capacitatea calorică poate fi considerată constantă pentru $T \gg \Theta/4$ și proporțională cu[2] T^3 pentru $T \ll \Theta/4$.

Conform formulei Debye capacitatea calorică este o anumită funcție universală de raportul Θ/T. Cu alte cuvinte, conform acestei formule, corpurile solide — care sînt, cum se spune, în *stări corespondente* (adică au același Θ/T) — au aceeași capacitate calorică.

Formula lui Debye redă mulțumitor (cu precizia care se poate aștepta de la o formulă de interpolare) variația cu temperatura a capacității calorice numai pentru o serie de corpuri cu rețea cristalină simplă — majoritatea elementelor și anumiți compuși simpli (cum ar fi, de exemplu, sărurile halogenurilor). La corpurile cu structură mai complicată ea nu se aplică, de fapt; acest lucru este cu totul natural, deoarece la astfel de corpuri spectrul oscilațiilor este foarte complicat.

§ 67. Dilatarea termică a solidelor

Termenul proporțional cu T^4 din expresia energiei libere (64.6), la temperaturi joase, poate fi considerat ca o mică corecție la $F_0=N\varepsilon_0(V/N)$. Pe de altă parte, corecția aceasta mică la energia liberă (la T și V date) este egală cu mica corecție (la T și P date) la potențialul Φ [v. (15.12)]. Putem astfel scrie

$$\Phi=\Phi_0(P)-\frac{\pi^2T^4V_0(P)}{30(\hbar\bar{u})^3}. \tag{67.1}$$

Aici $\Phi_0(P)$ este termenul independent de temperatură al potențialului termodinamic; $V_0(P)$ este volumul, exprimat ca funcție de presiune cu ajutorul relației $P=-\partial F_0/\partial V=-N\,\mathrm{d}\varepsilon_0/\mathrm{d}V$; iar $\bar{u}=\bar{u}(P)$ este viteza medie a sunetului, exprimată în funcție de presiune cu ajutorul aceleiași relații. Dependența volumului corpului de temperatură se determină prin relația $V=\partial\Phi/\partial P$.

$$V=V_0(P)-\frac{\pi^2T^4}{30\hbar^3}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}P}\left(\frac{V_0}{\bar{u}^3}\right). \tag{67.2}$$

Coeficientul de dilatare termică este dat de

$$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=-\frac{2\pi^2T^3}{15\hbar^3V_0}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}P}\left(\frac{V_0}{\bar{u}^3}\right). \tag{67.3}$$

De aici vedem că la temperaturi joase el este proporțional cu cubul temperaturii. Acest lucru este dealtfel, evident, el rezultînd din teorema lui Nernst (§ 23) și legea T^3 pentru capacitatea calorică.

---

[1] Cu precizie pînă la termenul următor, capacitatea calorică la temperaturi înalte este dată de formula

$$C'=3N\nu\left\{1-\frac{1}{20}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2\right\}.$$

[2] Să dăm ca exemplu valorile lui Θ pentru o serie de substanțe, obținute din datele de capacitate calorică: Pb: 90 K; Ag: 210 K; Al: 400 K; KBr: 180 K; NaCl: 280 K; pentru diamant Θ are o valoare foarte ridicată: $\sim$2 000 K.

Analog, la temperaturi înalte vom considera al doilea termen din (65.6) ca o mică corecție față de primul (pentru că mai putem vorbi de un solid, trebuie să avem, în orice caz $T \ll \varepsilon_0$) și obținem

$$\Phi = \Phi_0(P) - NcT \ln T + NcT \ln \hbar\bar{\omega}(P). \tag{67.4}$$

De aici

$$V = V_0(P) + \frac{NcT}{\bar{\omega}} \frac{d\bar{\omega}}{dP}. \tag{67.5}$$

Coeficientul de dilatare termică este

$$\alpha = \frac{Nc}{V_0 \bar{\omega}} \frac{d\bar{\omega}}{dP}. \tag{67.6}$$

În această limită α nu depinde de temperatură.

Cu creșterea presiunii, atomii din care este format corpul solid se apropie, amplitudinea lor de vibrație (la aceeași energie) micșorîndu-se; cu alte cuvinte, frecvența de vibrație crește. Din acest motiv, $d\omega/dP > 0$, astfel că $\alpha > 0$, adică corpurile solide se dilată cu creșterea temperaturii. Considerații analoge arată că α dat de formula (67.3) este de asemenea pozitiv.

În sfîrșit, să facem acum uz de legea stărilor corespondente de la sfîrșitul paragrafului precedent. Afirmația conform căreia capacitatea calorică este funcție numai de raportul T/Θ, este echivalentă cu afirmația că, de exemplu, potențialul termodinamic este o funcție de forma

$$\Phi = \Phi_0(P) + \Theta f\left(\frac{T}{\Theta}\right). \tag{67.7}$$

De aici găsim pentru volum

$$V = V_0(P) + \frac{d\Theta}{dP}\left(f - \frac{T}{\Theta} f'\right),$$

iar coeficientul de dilatare termică este

$$\alpha = -\frac{T}{V_0 \Theta^2} \frac{d\Theta}{dP} f''.$$

În mod analog găsim funcția termică $W = \Phi - T(\partial\Phi/\partial T)$ și capacitatea calorică $C = \partial W/\partial T$

$$C = -\frac{T}{\Theta} f''.$$

Comparînd aceste două expresii (pentru C și pentru α), obținem următoarea relație

$$\frac{\alpha}{C} = \frac{1}{\Theta V_0(P)} \frac{d\Theta}{dP}. \tag{67.8}$$

Astfel, în limitele aplicabilității legii stărilor corespondente, raportul dintre coeficientul de dilatare termică și capacitatea calorică a corpului solid nu depinde de temperatură (*legea lui Grüneisen*).

Am reamintit deja mai sus că în cazul corpurilor solide diferența dintre C_p și C_v este neglijabilă. În domeniul temperaturilor joase aceasta este o consecință generală a teoremei lui Nernst, care se aplică tuturor corpurilor. În domeniul temperaturilor înalte, găsim — folosind relația termodinamică (16.9) — că

$$C_p - C_v = -T\alpha^2 V^2 \Big/ \frac{dV_0}{dP}$$

unde $\alpha = \alpha(P)$ este coeficientul de dilatare termică (67.6).

Observăm că diferența $C_p - C_v$ este proporțională cu T; aceasta înseamnă că dezvoltarea acestei diferențe după puterile lui T/ε_0 începe cu un termen de ordinul întîi, în timp ce dezvoltarea capacității calorice însăși începe cu un termen (constant) de ordin zero. De aici rezultă că și la temperaturi înalte, pentru corpurile solide, avem $C_p - C_v \ll C$.

§ 68. Cristale puternic anizotrope

La sfîrșitul § 66 s-a subliniat că formula lui Debye, de fapt, este inaplicabilă cristalelor cu structură cristalină complexă. Aceasta se referă, în particular, la structurile cristaline puternic anizotrope de tipul „în straturi" sau „lanțuri". Primele pot fi descrise ca fiind formate din straturi paralele de atomi, energia de interacție a atomilor dintr-un strat fiind mare în comparație cu energia de interacție între straturile vecine. În mod analog, structurile în lanț sînt construite din lanțuri paralele, slab legate, de atomi. Spectrul vibrațiilor sonore ale unor astfel de cristale se caracterizează nu prin una, ci prin mai multe temperaturi Debye, diferite ca ordin de mărime. Legea T^3 pentru capacitatea calorică va avea loc numai la temperaturi mici în comparație cu cea mai mică dintre temperaturile Debye; în domeniile intermediare apar noi legi limită (*I. M. Lifșit*, 1952).

Începem cu studiul structurilor sub formă de straturi. Această rețea are cea mai mare rigiditate în raport cu oscilațiile atomilor în planul stratului (pe care îl vom alege ca plan xy); rigiditatea rețelei în raport cu oscilațiile straturilor, ca întreg unul în raport cu altul, este relativ foarte mică. Aceste proprietăți duc la o dependență caracteristică a frecvenței de vectorul de undă (legea de dispersie) în cele trei ramuri ale spectrului undelor sonore, care se exprimă prin următoarele formule, pe care le scriem aici în ipoteza unui cristal cu simetrie hexagonală

$$\omega_1^2 = U_1^2\varkappa^2 + u_3^2 k_z^2, \quad \omega_2^2 = U_2^2\varkappa^2 + u_3^2 k_z^2,$$
$$\omega_3^2 = u_3^2\varkappa^2 + u_4^2 k_z^2, \quad (\varkappa^2 = k_x^2 + k_y^2) \tag{68.1}$$

iar U_1, $U_2 \gg u_3$, u_4. Aici vitezele de propagare U_1 și U_2 se referă la oscilațiile atomilor în planul stratului, u_3 (în ramurile ω_1 și ω_2) la oscilațiile de deplasare ale straturilor unul relativ la altul, u_4 la oscilațiile distanței relative dintre straturi[1].

Expresiile (68.1) sînt totuși insuficiente pentru studiul proprietăților termice ale cristalului. Aceste expresii reprezintă, de fapt, numai primii

[1] Ipoteza privind simetria hexagonală a cristalului nu are nici o semnificație specială și este făcută numai pentru a da formulelor (68.1) o formă precisă. Vitezele $U_1 \ldots, u_4$ se exprimă prin modulele de elasticitate λ_{iklm} ale unui astfel de cristal sub forma

$$U_1^2 = \lambda_{xyxy}/\rho, \quad U_2^2 = \lambda_{xxxx}/\rho, \quad u_3^2 = \lambda_{xzxz}/\rho, \quad u_4^2 = \lambda_{zzzz}/\rho$$

unde ρ este densitatea (aceste formule se pot obține din expresiile obținute în problema din vol. VII, § 23, pe calea dezvoltării după puterile modulelor λ_{xxzz}, λ_{zzzz} care, pentru un cristal sub formă de straturi, sînt mici în comparație cu modulele λ_{xxxx}, λ_{xyxy}). Caracterul indicat în text al oscilațiilor este clar din sensul diferitelor componente ale tensorului λ_{iklm}.

termeni ai dezvoltării funcției $\omega^2(\mathbf{k})$ după puterile vectorului de undă. Avînd, însă, în vedere valoarea „anormal" de mică a unor coeficienți de ordinul doi al dezvoltării, termenii următori, de ordinul patru, joacă un rol esențial[1]. Pentru a ne da seama de forma lor, observăm că — neglijînd total legătura între straturi — legile de dispersie ale undelor ar avea forma

$$\omega_1^2 = U_1^2\varkappa^2, \quad \omega_2^2 = U_2^2\varkappa^2, \quad \omega_3^2 = \gamma^2\varkappa^4. \tag{68.2}$$

Frecvențele ω_1 și ω_2 corespund oscilațiilor longitudinale în planul straturilor iar frecvența ω_3 corespunde oscilațiilor transversale, care nu sînt altceva decît undele ce curbează straturile, privite ca plăci elastice subțiri care oscilează liber (compară cu vol. VII, § 25). De aceea, neglijînd în termenii de ordinul patru micile corecții care depind de legătura dintre straturi, scriem în final legile de dispersie pentru unde sub forma

$$\omega_{1,2}^2 = U_{1,2}^2\varkappa^2 + u_3^2 k_z^2, \quad \omega_3^2 = u_3^2\varkappa^2 + u_4^2 k_z^2 + \gamma^2\varkappa^4. \tag{68.3}$$

Vom considera că $U_1 \sim U_2$, $u_3 \sim u_4$ și introducem notația $\eta \sim u/U$ pentru parametrul mic ce caracterizează mărimea relativă a energiei de legătură între straturi în comparație cu energia de legătură a atomilor dintr-un strat. Introducem, de asemenea, temperatura Debye (mai exact, cea mai mare dintre temperaturile Debye) $\Theta = \hbar\omega_m$, unde $\omega_m \sim U/a$ este frecvența limită a oscilațiilor „rigide" (a fiind constanta rețelei); frecvența limită a oscilațiilor „moi" este mică în comparație cu ω_m și se află în raportul η. În sfîrșit, este natural să considerăm că frecvența limită a undelor de curbare este de același ordin sau mai mică decît ω_m; o vom considera $\sim \omega_m{}^2$. În aceste condiții, să determinăm caracterul dependenței capacității calorice a cristalului de temperatură, pentru $T \ll \Theta$[3].

Cu luarea în considerație a oscilațiilor acustice, energia liberă a corpului se determină prin formula

$$F = N\varepsilon_0 + T\sum_{\alpha=1}^{3}\int \ln\left(1 - e^{-\hbar\omega_\alpha/T}\right)\frac{V\,dk_x\,dk_y\,dk_z}{(2\pi)^3} \tag{68.4}$$

unde sumarea se face pe cele trei ramuri ale spectrului, iar integrarea pe tot domeniul de variație al vectorului de undă[4].

Dacă $T \gg \eta\Theta$, putem neglija legătura între straturi și, corespunzător, să folosim spectrul (68.2). Contribuția principală la energia liberă provine de la ramura de „curbare" a stratului ω_3. Avînd în vedere rapida convergență a integralei pentru $T \ll \Theta$, integrarea după $dk_x\,dk_y$ se poate extinde de la $-\infty$ la $+\infty$. Trecînd la coordonate polare în planul $k_x k_y$ și ținînd cont de factorul $2\pi\varkappa\,d\varkappa$, avem

$$\int_0^\infty \ln\left(1 - e^{-\hbar\gamma\varkappa^2/T}\right)2\pi\varkappa\,d\varkappa = \frac{\pi T}{\hbar\gamma}\int_0^\infty \ln\left(1 - e^{-x}\right)dx.$$

[1] Ecuația care determină legea de dispersie a undelor este o ecuație algebrică în ω^2 (v. paragraful următor). De aceea, de obicei, se dezvoltă după puterile lui k_x, k_y, k_z chiar funcția $\omega^2(\mathbf{k})$. Avînd în vedere paritatea acestei funcții (v. § 69) dezvoltarea conține numai puteri pare a le componentelor vectorului de undă.

[2] Cu alte cuvinte, presupunem că $\gamma \sim \omega_m a^2 \sim Ua$. Subliniem că coeficientul γ, legat de „rigiditatea transversală" a straturilor, nu se exprimă numai printr-un singur modul λ_{iklm}.

[3] Temperaturile înalte, $T \gg \Theta$, reprezintă domeniul clasic, în care capacitatea calorică $C = \text{const}$.

[4] Adică pe celula unitară din rețeaua reciprocă — v. mai departe formula (71.7).

Integrarea după k_z (în domeniul $|k_z| \leqslant k_{z\,max} \sim 1/a$) dă un factor independent de temperatură $\sim 1/a$. Ca rezultat obținem că partea dependentă de temperatură a energiei libere este proporțională cu T^2 și, corespunzător, pentru capacitatea calorică obținem

$$C \sim T \quad \text{la} \quad \eta\Theta \ll T \ll \Theta. \tag{68.5}$$

Pentru $T \ll \eta\Theta$ în integrala (68.4) trebuie să scriem pentru $\omega_\alpha(k)$ expresiile lor complete (68.3), iar integrările după toate componentele lui k pot fi extinse de la $-\infty$ la ∞. Dependența de temperatură a energiei libere care se obține în acest mod este destul de complicată, dar din ea se mai pot separa încă două cazuri limită. Dacă $T \gg \eta^2\Theta$, atunci contribuția principală apare de la ramura ω_3, iar în ea se poate omite termenul cu $\varkappa^2$, adică să scriem

$$\omega_3^2 = u_4^2 k_z^2 + \gamma^2 \varkappa^4.$$

Într-adevăr, contribuția principală în integrala după $\varkappa\, d\varkappa$ provine de la valorile $\hbar\gamma\varkappa^2 \sim T$ și atunci $\hbar u\varkappa \sim \hbar u (T/\hbar\gamma)^{1/2} \sim T(\eta^2\Theta/T)^{1/2} \ll 1$. Găsim astfel

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{0}^{\infty} \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar}{T}\sqrt{u_4^2 k_z^2 + \gamma^2\varkappa^4}\right)\right] 2\pi\varkappa\, d\varkappa\, dk_z = \text{const.}\,\frac{T^2}{u_4\gamma}$$

și, ca rezultat, capacitatea calorică

$$C \sim T^2 \quad \text{la} \quad \eta^2\Theta \ll T \ll \eta\Theta. \tag{68.6}$$

În sfîrșit, pentru $T \ll \eta^2\Theta$, exact prin aceeași metodă ne convingem că în (68.3) putem omite termenul cu $\varkappa^4$, după care ne întoarcem la spectrul acustic (68.1) cu o dependență liniară a lui ω de mărimea k și pentru capacitatea calorică se obține formula lui Debye

$$C \sim T^3 \quad \text{la} \quad T \ll \eta^2\Theta. \tag{68.7}$$

În mod analog poate fi analizat un cristal format din lanțuri (direcția lanțurilor o alegem ca axă z). În acest caz, legile de dispersie în cele trei ramuri ale spectrului undelor acustice au forma

$$\omega_{1,2}^2 = u_{1,2}^2\varkappa^2 + u_3^2 k_z^2 + \gamma^2 k_z^4, \quad \omega_3^2 = u_3^2\varkappa^2 + U_4^2 k_z^2 \tag{68.8}$$

unde acum $u_1, u_2, u_3 \ll U_4$[1]. În cazul cînd se neglijează interacția între lanțuri, legile de dispersie (68.8) se reduc la

$$\omega_{1,2}^2 = \gamma^2 k_z^4, \quad \omega_3^2 = U_4^2 k_z^2$$

ramura ω_3 corespunzînd oscilațiilor longitudinale ale atomilor în lanț, iar ramurile ω_1 și ω_2 undelor de îndoire a lanțului privit ca un fir elastic. Punînd $u_1 \sim u_2 \sim u_3$ și introducînd din nou parametrul mic $\eta \sim u/U$ și temperatura Debye $\Theta \sim \hbar U/a$, putem obține următoarele legi limită ale dependenței de temperatură a capacității calorice:

$$\begin{aligned} &C \sim T^{1/2} \quad \text{pentru} \quad \eta\Theta \ll T \ll \Theta, \\ &C \sim T^{5/2} \quad \text{pentru} \quad \eta^2\Theta \ll T \ll \eta\Theta, \\ &C \sim T^3 \quad \text{pentru} \quad T \ll \eta^2\Theta. \end{aligned} \tag{68.9}$$

[1] Aici se presupune din nou, pentru precizare, că simetria cristalului este hexagonală, numai că de data aceasta simetria este în jurul unui lanț. Vitezele $u_1, \ldots, U_4$ se exprimă prin modulele de elasticitate cu aceleași formule ca și cele din nota de la pag. 191, dar acum modulele λ_{xzxz}, λ_{xyxy}, λ_{xzzz} sînt mici în comparație cu λ_{zzzz}.

§ 69. Oscilațiile rețelei cristaline

În paragrafele precedente am examinat mișcarea termică a atomilor corpului solid ca totalitatea micilor oscilații normale ale rețelei cristaline. Să examinăm acum mai amănunțit proprietățile mecanice ale acestor oscilații.

În fiecare celulă elementară a cristalului se află, în general vorbind, mai mulți atomi. De aceea, fiecare atom trebuie specificat prin celula căreia îi aparține și prin numărul atomului din celulă. Poziția celulei elementare este specificată de vectorul de poziție $\mathbf{r}_\mathbf{n}$ a unui colț oarecare al acesteia; acest vector are forma

$$\mathbf{r}_\mathbf{n} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \tag{69.1}$$

unde n_1, n_2, n_3 sînt numere întregi, iar $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ vectorii fundamentali ai rețelei (lungimea muchiilor celulei elementare).

Să notăm deplasarea atomilor datorită oscilațiilor prin u_s, unde indicele s indică numărul atomului în celulă ($s=1, 2, \ldots, \nu$), aici ν fiind numărul atomilor din celulă). Funcția lui Lagrange a rețelei cristaline, ca un sistem mecanic de particule care execută mici oscilații în jurul pozițiilor lor de echilibru (nodurile rețelei), are forma

$$L = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{n},\,s} m_s \dot{\mathbf{u}}_s^2(\mathbf{n}) - \frac{1}{2}\sum_{\substack{\mathbf{nn}' \\ ss'}} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n}-\mathbf{n}')u_{si}(\mathbf{n})u_{s'k}(\mathbf{n}') \tag{69.2}$$

unde „vectorii" $\mathbf{n}=(n_1, n_2, n_3)$; m_s — masele atomilor, iar i, k sînt indici vectoriali, parcurgînd valorile x, y, z (iar după indicii care se repetă, ca de obicei, se înțelege sumare). Coeficienții Λ depind numai de diferența $\mathbf{n}-\mathbf{n}'$, deoarece forțele de interacție dintre atomi depind numai de poziția relativă a celulelor rețelei, dar nu depind de poziția absolută a acestora în spațiu. Acești coeficienți au proprietățile de simetrie

$$\Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n}) = \Lambda_{ki}^{s's}(-\mathbf{n}) \tag{69.3}$$

evidente din forma funcției (69.2).

Din funcția lui Lagrange (69.2) rezultă ecuațiile de mișcare

$$m_s\ddot{u}_{si} = -\sum_{\mathbf{n}'s'} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n}-\mathbf{n}')u_{s'k}(\mathbf{n}'). \tag{69.4}$$

Observăm că coeficienții sînt legați unii de alții prin relații determinate, exprimînd faptul că la o deplasare paralelă sau o rotație a rețelei ca un întreg nu apar forțe de interacție suplimentare între atomi. La o deplasare paralelă toți $u_s(\mathbf{n})=\text{const.}$, și de aceea trebuie să avem

$$\sum_{\mathbf{n}s'} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n}) = 0. \tag{69.5}$$

Legăturile care rezultă din invarianța față de rotații a cristalului ca întreg nu vor fi scrise aici.

Vom căuta soluțiile ecuațiilor (69.4) sub forma unor unde plane monocromatice

$$\mathbf{u}_s(\mathbf{n}) = \mathbf{e}_s(\mathbf{k}) \exp\left[i(\mathbf{k}\mathbf{r}_n - \omega t)\right]. \tag{69.6}$$

Amplitudinea (complexă) $\mathbf{e}_s$ depinde numai de indicele s, adică este diferită numai pentru atomi diferiți din aceeași celulă, dar nu depinde de poziția atomilor echivalenți din celule diferite. Vectorii $\mathbf{e}_s$ determină atît mărimea amplitudinii oscilațiilor, cît și direcția *polarizării lor.*

Substituind (69.6) în (69.4), obținem

$$\omega^2 m_s e_{si} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_n) = \sum_{n's'} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n}-\mathbf{n}') e_{s'k} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_{n'}).$$

Împărțind ambii membri ai egalității prin $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_n)$ și trecînd de la sumarea după $\mathbf{n}'$ la sumarea după $\mathbf{n}'-\mathbf{n}$, găsim

$$\sum_{s'} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{k}) e_{s'k} - \omega^2 m_s e_{si} = 0 \tag{69.7}$$

unde s-a introdus notația

$$\Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{k}) = \sum_{n} \Lambda_k^{ss'}(\mathbf{n}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_n). \tag{69.8}$$

Sistemul (69.7) de ecuații algebrice liniare și omogene are soluții nenule pentru amplitudini numai dacă este îndeplinită condiția de compatibilitate

$$\det\left|\Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{k}) - \omega^2 m_s \delta_{ik}\delta_{ss'}\right| = 0. \tag{69.9}$$

Deoarece indicii i, k iau trei valori, iar indicii s, s' iau ν valori, ordinul determinantului este 3ν, astfel că (69.9) este o ecuație algebrică de gradul 3ν în raport cu ω^2.

Fiecare din cele 3ν soluții ale acestei ecuații determină frecvența ca funcție de vectorul de undă $\mathbf{k}$; despre această dependență se vorbește ca fiind *legea de dispersie a undelor,* iar ecuația (69.9) care determină această dependență se numește *ecuație de dispersie.* Astfel, pentru fiecare valoare dată a vectorului de undă, frecvența poate avea în general 3ν valori diferite. Se poate spune că frecvența este o funcție multiformă de vectorul de undă, avînd 3ν ramuri: $\omega = \omega_\alpha(\mathbf{k})$, unde α numerotează ramurile funcției.

Din formula de definiție (69.8) și din egalitatea (69.3) rezultă că

$$\Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{k}) = \Lambda_{ki}^{s's}(-\mathbf{k}) = [\Lambda_{ik}^{s's}(\mathbf{k})]^*. \tag{69.10}$$

Cu alte cuvinte, mărimile $\Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{k})$ formează o matrice hermitică, iar problema rezolvării ecuațiilor (69.7) este, din punct de vedere matematic, problema găsirii valorilor proprii și ai „vectorilor" proprii ai acestei matrice. Conform proprietăților cunoscute ale matricelor hermitice, vectorii proprii care corespund la valori proprii diferite, sînt reciproc ortogonali. În cazul de față, aceasta înseamnă că

$$\sum_{s=1}^{\nu} m_s \mathbf{u}_s^{(\alpha)} \mathbf{u}_s^{(\alpha')*} = 0 \text{ pentru } \alpha \neq \alpha' \tag{69.11}$$

BCU BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ LIBRARY

unde indicele (α) la vectorul deplasare indică ramura spectrului de vibrație la care se referă[1]. Egalitatea (69.11) exprimă proprietatea de ortogonalitate a polarizării în diferitele ramuri ale spectrului.

Pe baza simetriei ecuațiilor mecanice de mișcare în raport cu schimbarea semnului timpului, dacă este posibilă propagarea unei anumite unde (69.6), atunci este posibilă propagarea aceleiași unde și în direcție opusă. Dar o astfel de schimbare a direcției este echivalentă cu schimbarea semnului lui k. Ca urmare, funcția $\omega(\mathbf{k})$ trebuie să fie pară

$$\omega(-\mathbf{k})=\omega(\mathbf{k}). \tag{69.12}$$

Vectorul de undă al oscilațiilor rețelei are următoarea proprietate importantă: k intră în expresia (69.6) numai prin factorul exponențial $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_n)$. Dar, în general, acest factor nu se modifică la înlocuirea

$$\mathbf{k}\to\mathbf{k}+\mathbf{b},\quad \mathbf{b}=p_1\mathbf{b}_1+p_2\mathbf{b}_2+p_3\mathbf{b}_3 \tag{69.13}$$

unde b este un vector oarecare al rețelei reciproce ($\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$ sînt vectorii fundamentali ai acestei rețele, iar p_1, p_2, p_3 numere întregi)[2]. Cu alte cuvinte, vectorul de undă al oscilațiilor rețelei fizic nu este unic determinat: valorile lui k care diferă unele de altele printr-un vector b sînt echivalente din punct de vedere fizic. Funcția $\omega(\mathbf{k})$ este periodică în rețeaua reciprocă

$$\omega(\mathbf{k}+\mathbf{b})=\omega(\mathbf{k})$$

și, de aceea, în fiecare din ramurile sale este suficient să examinăm valorile vectorului k aflate într-un domeniu finit, bine determinat — cunoscut sub numele de celulă elementară în rețeaua reciprocă. Dacă alegem axele de coordonate (în general, oblice) după cei trei vectori fundamentali ai rețelei reciproce, atunci ne putem, de exemplu, mărgini la domeniul

$$-\frac{1}{2}b_i<k_i\leqslant\frac{1}{2}b_i. \tag{69.14}$$

Cînd vectorul k parcurge valorile din acest interval, frecvența $\omega(\mathbf{k})$ în fiecare ramură a spectrului parcurge valori care umplu o anumită bandă (sau, cum se mai spune, *zonă*) de lărgime finită. Diferitele zone pot, în sfîrșit, să se acopere parțial între ele.

În termeni geometrici dependența funcțională $\omega=\omega(\mathbf{k})$ se reprezintă printr-o hipersuprafață cvadridimensională ale cărei diferite foi corespund diferitelor ramuri. Aceste foi pot să nu fie complet separate și pot să se suprapună. Diferitele tipuri de astfel de intersecții depind de simetria concretă a rețelei cristaline. Studiul acestei probleme cere aplicarea teoriei grupurilor, așa cum se va face în § 136.

Printre cele 3v ramuri ale spectrului de vibrație trebuie să fie unele care, la lungimi de undă mari (în comparație cu constanta rețelei), să corespundă undelor elastice obișnuite (adică acustice) din cristal. După cum se știe din teoria elasticității (v. vol. VII, § 23), într-un cristal, privit ca un mediu

---

[1] Apariția factorului de „pondere" m_s în formula (69.11) este legată de faptul că ω^2_α este valoarea proprie nu a matricei $\Lambda^{ss'}_{ik}(\mathbf{k})$, ci a matricei $\Lambda^{ss'}_{ik}/\sqrt{m_s m_{s'}}$, iar „vectorii" proprii corespunzători sînt $\sqrt{m_s}\mathbf{u}^\alpha_s$.

[2] Aici se folosesc noțiuni care vor fi examinate amănunțit mai departe, în § 133.

continuu, se pot propaga unde de trei tipuri cu legi diferite de dispersie, iar pentru toate trei tipurile ω este o funcție omogenă de gradul întîi în raport cu componentele vectorului $\mathbf{k}$, tinzînd către zero la $\mathbf{k}=0$. Prin urmare, printre cele 3ν ramuri ale funcției $\omega(\mathbf{k})$ trebuie să existe trei în care pentru $\mathbf{k}$ mici legea de dispersie să aibă forma

$$\omega = kf\left(\frac{\mathbf{k}}{k}\right). \tag{69.15}$$

Aceste trei unde se numesc *acustice*; ele se caracterizează prin aceea că (pentru $\mathbf{k}$ mici) rețeaua oscilează în întregime ca un mediu continuu. La limita $\mathbf{k}\to 0$ aceste oscilații trec într-o simplă deplasare paralelă a rețelei.

În rețelele complexe, care conțin mai mult de un atom pe celulă, există încă $3(\nu-1)$ tipuri de unde. În aceste ramuri spectrul de frecvențe nu tinde către zero cînd $\mathbf{k}=0$, ci tinde către o limită constantă, diferită de zero. Aceste oscilații ale rețelei se numesc *optice*. În aceste cazuri atomii din fiecare celulă elementară se mișcă unul față de celălalt, iar la limita $\mathbf{k}=0$ centrul de greutate al celulei rămîne în repaus[1].

Nu toate cele 3ν *frecvențe limită* ale oscilațiilor optice (frecvențele pentru $\mathbf{k}=0$) trebuie neapărat să fie diferite. Pentru o simetrie dată a cristalului, frecvențele limită ale unor ramuri optice ale spectrului pot coincide sau, cum se mai spune, să fie *degenerate* (v. despre aceasta § 136).

Funcția $\omega(\mathbf{k})$ cu frecvență limită nedegenerată, poate fi dezvoltată, în apropierea lui $\mathbf{k}=0$, în serie după componentele vectorului $\mathbf{k}$. Pe baza parității funcției $\omega(\mathbf{k})$ o astfel de dezvoltare poate conține numai puteri pare ale lui k_i, astfel că primii ei termeni au forma

$$\omega = \omega_0 + \frac{1}{2}\gamma_{ik}\mathbf{k}_i\mathbf{k}_k \tag{69.16}$$

unde ω_0 este frecvența limită, iar γ_{ik} sînt mărimi constante.

Dacă frecvențele limită ale unor ramuri coincid, atunci funcția $\omega(\mathbf{k})$, în aceste ramuri, în general, nu poate fi dezvoltată după puterile lui $\mathbf{k}$, deoarece punctul $\mathbf{k}=0$ este pentru ele un punct singular (punct de ramificație). Se poate spune numai că în apropierea lui $\mathbf{k}=0$ diferența $\omega-\omega_0$ va fi (în funcție de simetria cristalului) o funcție omogenă în raport cu componentele lui $\mathbf{k}$, fie de gradul întîi, fie de gradul al doilea.

Trebuie să mai subliniem încă o dată că întreaga discuție de pînă aici s-a făcut în ipoteza aproximației *armonice*, în care se iau în considerație numai termenii pătratici în dezvoltarea energiei potențiale de interacție în raport cu deplasările atomilor față de poziția de echilibru. Numai în această aproximație diferitele unde monocromatice (69.6) nu interacționează unele cu altele, propagîndu-se liber în cristal. Prin luarea în considerare a termenilor

---

[1] Această ultimă proprietate poate fi examinată direct folosind ecuațiile de mișcare (69.7—8). La $\mathbf{k}=0$ ele capătă forma

$$\sum_{ns'} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n}) e_{s'k} = m_s \omega^2 e_{si}.$$

Sumînd ambii membri în raport cu s, în baza relației (69.5) obținem în stînga zero; de aceea, pentru compatibilitatea ecuațiilor la $\mathbf{k}=0$ trebuie să avem și $\sum_s m_s \mathbf{e}_s = 0$.

următori, *anarmonici*, apar diferite tipuri de împrăștiere ale acestor unde una pe alta. Interacția poate să aducă, de asemenea, și la formarea „stărilor legate" ale undelor (fonilor — v. mai jos) — noi ramuri ale spectrului și care lipsesc în aproximația armonică.

În afară de aceasta, se presupune că rețeaua are periodicitate ideală. Trebuie avut în vedere că periodicitatea ideală este distrusă într-un anumit grad (chiar în lipsa unor posibile „impurități" sau defecte) dacă în cristal se află atomi ai diferiților izotopi, distribuiți haotic. Această abatere de la idealitate este, totuși, puțin importantă dacă diferența relativă a greutăților atomice ale izotopilor este mică sau dacă unul dintre izotopi este în proporție mult mai mare decît ceilalți. În aceste cazuri, cele prezentate mai înainte rămîn valabile, iar în aproximațiile superioare apar diferite procese de împrăștiere a undelor pe neomogenitățile rețelei[1].

§ 70. Densitatea numărului de oscilații

Numărul oscilațiilor care se află în intervalul $d^3k = dk_x\, dk_y\, dk_z$ de valori ale componentelor vectorului de undă, raportat la unitatea de volum a cristalului, este $d^3k/(2\pi)^3$. Caracteristica spectrului de oscilații al unei rețele concrete este funcția de distribuție a oscilațiilor după frecvențe, $g(\omega)$, care determină numărul $g(\omega)\, d\omega$ de oscilații ale căror frecvențe se află în intervalul de la ω la $\omega + d\omega$. Acest număr, se înțelege, este diferit pentru diferitele ramuri ale spectrului, dar pentru simplificarea scrierii în acest paragraf nu vom mai pune indicele α la funcțiile $\omega(\mathbf{k})$ și $g(\omega)$.

Numărul $g(\omega)\, d\omega$ [împărțit la $(2\pi)^3$] este egal cu volumul din spațiul k cuprins între două suprafețe infinit apropiate, de frecvență constantă, $\omega(\mathbf{k}) = \text{const}$. În fiecare punct al spațiului k gradientul funcției $\omega(\mathbf{k})$ este îndreptat după normala la suprafața de frecvență constantă care trece prin acel punct. De aceea, din expresia $d\omega = d\mathbf{k} \cdot \nabla_k \omega(\mathbf{k})$ este clar că distanța dintre două astfel de suprafețe infinit apropiate (măsurată după normala la suprafață) este $d\omega/|\nabla_k \omega|$. Înmulțind această mărime cu elementul de arie df_k a suprafeței de frecvență constantă și integrînd pe toată suprafața (în limitele celulei elementare din rețeaua reciprocă), găsim volumul respectiv din spațiul k; împărțind apoi prin $(2\pi)^3$ obținem densitatea distribuției de frecvențe căutată

$$g(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{df_k}{|\nabla_k \omega(\mathbf{k})|}. \qquad (70.1)$$

În fiecare zonă [domeniul valorilor parcurse de o anumită ramură $\omega(\mathbf{k})$ într-o celulă elementară a rețelei reciproce] funcția $\omega(\mathbf{k})$ trebuie să aibă un minim și un maxim. De aici rezultă direct că această funcție trebuie să aibă și punctele de șa[2]. Existența tuturor acestor puncte staționare duce la anumite singularități specifice ale funcției de distribuție a frecvențelor $g(\omega)$ (*L. van Howe*, 1953).

---

[1] Prezența defectelor rețelei duce, de asemenea, și la o anumită modificare a spectrului de oscilație — apariția unor noi frecvențe (care corespund oscilațiilor „locale" din apropierea defectului). Pentru studiul acestor probleme vezi: I. M. Lifșiț, A. M. Kosevici, *Dinamica rețelei cristaline cu defecte*, Reports on Progress in Physics, 29, 217, 1966.

[2] Se poate arăta (dar nu ne oprim aici asupra acestei probleme) că trebuie să existe în total șase puncte de șa — cîte trei din fiecare tip și care corespund semnelor + și — în formula (70.8) de mai jos.

În apropierea unui punct extremal, situat la $\mathbf{k}=\mathbf{k}_0$, diferența $\omega(\mathbf{k})-\omega_0$ (unde $\omega_0=\omega_0(\mathbf{k}_0)$ are forma

$$\omega-\omega_0=\frac{1}{2}\gamma_{ik}(k_i-k_{0i})(k_k-k_{0k}).$$

Alegînd axele de coordonate în spațiul $\mathbf{k}$ de-a lungul axelor principale ale acestei forme pătratice, o scriem sub forma

$$\omega-\omega_0=\frac{1}{2}[\gamma_1(k_x-k_{0x})^2+\gamma_2(k_y-k_{0y})^2+\gamma_3(k_z-k_{0z})^2] \tag{70.2}$$

unde γ_1, γ_2, γ_3 sînt valorile principale ale tensorului γ_{ik}.

Să examinăm mai întîi punctele de minim sau maxim ale funcției $\omega(\mathbf{k})$. Atunci γ_1, γ_2, γ_3 au același semn. Introducînd în locul lor k_x, k_y, k_z noi variabile $\varkappa_x$, $\varkappa_y$, $\varkappa_z$ prin relațiile $\varkappa_x=\sqrt{|\gamma_1|}(k_x-k_{0x}),\ldots$, scriem

$$\omega-\omega_0=\pm\frac{1}{2}(\varkappa_x^2+\varkappa_y^2+\varkappa_z^2)=\pm\frac{1}{2}\varkappa^2. \tag{70.3}$$

Cu aceasta suprafețele de frecvență constantă în spațiul $\boldsymbol{\varkappa}$ sînt sfere. Trecînd în (70.1) la integrare în spațiul $\boldsymbol{\varkappa}$, avem

$$g(\omega)=\frac{1}{(2\pi)^3\sqrt{\gamma}}\int\frac{df_{\varkappa}}{|\nabla_{\varkappa}\omega(\varkappa)|},\quad \gamma=|\gamma_1\gamma_2\gamma_3|. \tag{70.4}$$

Elementul de suprafață ale sferei este $df_{\varkappa}=\varkappa^2\,do_{\varkappa}$, unde $do_{\varkappa}$ este elementul de unghi solid. Gradientul funcției (70.3) este $\nabla_{\varkappa}\omega(\varkappa)=\pm\varkappa$. De aceea, integrala (70.4) este egală cu $4\pi\varkappa$; exprimînd $\varkappa$ prin $\omega-\omega_0$, conform cu (70.3), găsim în sfîrșit

$$g(\omega)=\frac{1}{\pi^2\sqrt{2\gamma}}\sqrt{|\omega-\omega_0|}. \tag{70.5}$$

În acest fel, densitatea numărului de oscilații are o singularitate de tip radical, derivata $dg/d\omega$ tinde către infinit cînd $\omega\to\omega_0$.

Trebuie totuși să avem în vedere că în general (dacă valoarea $\omega=\omega_0$ se află în interior și nu la marginea benzii de frecvență) suprafețele de frecvență constantă pentru valori ale lui ω apropiate de ω_0 pot conține (pe lîngă elipsoizi în jurul punctelor $\mathbf{k}=\mathbf{k}_0$) și alte foi în diferite părți ale celulei din spațiul $\mathbf{k}$. De aceea, în cazul general expresia (70.5) dă numai partea „singulară" a densității numărului de oscilații, astfel că este corect să scriem

$$g(\omega)=g(\omega_0)+\frac{\sqrt{|\omega-\omega_0|}}{\pi^2\sqrt{2\gamma}} \tag{70.6}$$

de o parte a punctului singular $\omega=\omega_0$ (pentru $\omega<\omega_0$ în cazul maximului sau $\omega>\omega_0$ în cazul minimului) și $g(\omega)=g(\omega_0)$ de cealaltă parte.

Reamintim, de asemenea, că formula (70.5) nu se referă la vecinătatea marginii inferioare ($\omega=0$) a zonei oscilațiilor acustice, unde legea de dispersie are forma (69.15). Se vede ușor că în acest caz

$$g(\omega)=\text{const.}\ \omega^2. \tag{70.7}$$

Să examinăm acum vecinătatea punctelor de șa. În acest caz, două din mărimile $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ din (70.2) sînt pozitive, iar una este negativă, sau invers. În locul lui (70.3) vom avea acum

$$\omega - \omega_0 = \pm \frac{1}{2}(\varkappa_x^2 + \varkappa_y^2 - \varkappa_z^2). \tag{70.8}$$

Pentru precizare să luăm semnul superior în această expresie. Atunci suprafețele de frecvență constantă, pentru $\omega < \omega_0$, reprezintă hiperboloizi cu două pînze, iar pentru $\omega > \omega_0$ hiperboloizi cu o pînză; suprafața de graniță $\omega = \omega_0$ este un con cu două pînze (fig. 9).

În acest caz integrarea în (70.4) este comod să se facă în coordonate cilindrice în spațiul $\varkappa : \varkappa_\perp, \varkappa_z, \varphi$, unde $\varkappa_\perp = \sqrt{\varkappa_x^2 + \varkappa_y^2}$, iar φ este unghiul polar în planul $\varkappa_x, \varkappa_y$. Valoarea absolută a gradientului este $|\nabla_\varkappa \omega| = \varkappa$. Pentru $\omega < \omega_0$ integrala se face pe cele două pînze ale hiperboloidului

$$d^3\varkappa = \frac{2\pi\varkappa_\perp \varkappa}{|\varkappa_z|} d\varkappa_\perp, \quad g(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3\sqrt{\gamma}} 2 \int_0^K \frac{2\pi\varkappa_\perp \, d\varkappa_\perp}{\sqrt{\varkappa_\perp^2 + 2(\omega_0 - \omega)}};$$

drept limită superioară K (valoare care nu se va reflecta în tipul singularității căutate) se poate lua o valoare oarecare a lui $\varkappa$ mare în comparație cu $\sqrt{\omega_0 - \omega}$, dar în același timp suficient de mică pentru ca aproximația (70.8) pentru forma suprafeței de frecvență constantă să fie aplicabilă. Ca rezultat găsim

$$g(\omega) = \frac{1}{2\pi^2\sqrt{\gamma}} [K - \sqrt{2(\omega_0 - \omega)}].$$

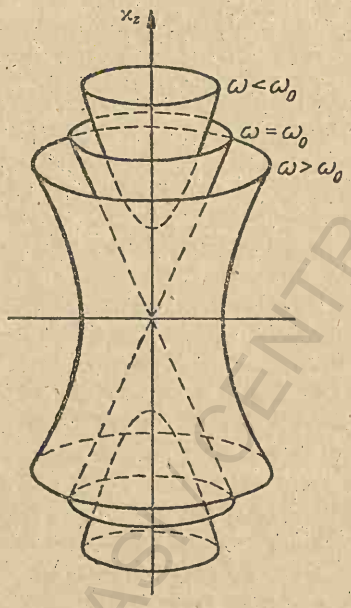


Fig. 9.

Pentru $\omega > \omega_0$ găsim analog

$$g(\omega) = \frac{2}{(2\pi)^3\sqrt{\gamma}} \int_{\varkappa_{\perp min}}^K \frac{2\pi\varkappa_\perp \, d\varkappa_\perp}{\sqrt{\varkappa_\perp^2 - 2(\omega - \omega_0)}} = \frac{K}{2\pi^2\sqrt{\gamma}}$$

unde $\varkappa_{\perp min}^2 = 2(\omega - \omega_0)$. Astfel, în vecinătatea unui punct de șa densitatea numărului de oscilații are forma

$$g(\omega) = \begin{cases} g(\omega_0) - \dfrac{\sqrt{|\omega_0 - \omega|}}{\pi^2\sqrt{2\gamma}} & \text{pentru } \omega < \omega_0 \\ g(\omega_0) & \text{pentru } \omega > \omega_0. \end{cases} \tag{70.9}$$

Și aici $g(\omega)$ are o singularitate de tip rădăcină pătrată.

Pentru un punct de șa cu semnul inferior în (70.8) se obține același rezultat cu schimbarea însă a domeniilor $\omega < \omega_0$ și $\omega > \omega_0$ (singularitate de tip radical pentru $\omega > \omega_0$).

§ 71. Fononi

Să ne întoarcem acum la problema cum apar oscilațiile rețelei din punct de vedere al teoriei cuantice.

În locul undei (69.6), în care atomii efectuează în fiecare moment deplasări bine determinate, în teoria cuantică se introduce noțiunea de *fonon*, ca un fel *cvasiparticulă* care se propagă prin rețea și care are o energie și o direcție de mișcare determinate. Deoarece în mecanica cuantică energia oscilatorului este un multiplu întreg al mărimii $\hbar\omega$ (unde ω este frecvența undei clasice), energia fononului este legată de frecvență prin relația

$$\varepsilon = \hbar\omega, \tag{71.1}$$

exact în același mod ca la cuantele de lumină — fotoni. În ceea ce privește vectorul de undă $\mathbf{k}$, el determină așa-numitul *cvasiimpuls* $\mathbf{p}$ al fononului

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}. \tag{71.2}$$

Această mărime este, în multe privințe, analogă cu impulsul obișnuit. În același timp, însă, între aceste mărimi există deosebiri esențiale, legate de faptul că cvasiimpulsul este o mărime determinată numai pînă la un vector întreg al rețelei reciproce, de forma $\hbar\mathbf{b}$; valorile lui $\mathbf{p}$ care se deosebesc prin această mărime sînt fizic echivalente.

Viteza fononului este determinată de *viteza de grup* a undei clasice corespunzătoare: $\mathbf{v} = \partial\omega/\partial\mathbf{k}$. Scrisă sub forma

$$\mathbf{v} = \frac{\partial\varepsilon(\mathbf{p})}{\partial\mathbf{p}} \tag{71.3}$$

această relație este complet analogă cu relația obișnuită care există între energia, impulsul și viteza particulei.

Toate cele spuse în §§ 69, 70 despre proprietățile spectrului oscilațiilor clasice ale rețelei cristaline se pot transpune în întregime (cu schimbarea corespunzătoare a terminologiei) la spectrul energetic al fononilor — dependența de cvasiimpuls a energiei lor. În particular, spectrul energetic al fononilor $\varepsilon(\mathbf{p})$ are 3ν ramuri, dintre care trei ramuri acustice. Densitatea numărului de oscilații examinată în § 70 devine acum densitatea stărilor cuantice ale fononilor.

Propagării libere a undelor în aproximația armonică îi corespunde, în limbajul cuantic, mișcarea liberă, fără să interacționeze între ei, a fononilor. În aproximațiile următoare apar diferite genuri de procese de ciocniri elastice și neelastice ale fononilor. Aceste ciocniri constituie mecanismul care duce la stabilirea echilibrului termic al gazului fononic, adică la stabilirea echilibrului termic al mișcării rețelei.

În toate aceste procese trebuie să se observe legea conservării energiei și, de asemenea, legea conservării cvasiimpulsului. Ultima lege este îndeplinită numai pînă la un vector de forma $\hbar\mathbf{b}$, fapt legat de neunivocitatea cvasiimpulsului. În acest fel, cvasiimpulsurile inițiale ($\mathbf{p}$) și cele finale ($\mathbf{p}'$) într-un proces oarecare de ciocnire a fononilor trebuie să fie legate prin relația[1]

$$\Sigma\mathbf{p} = \Sigma\mathbf{p}' + \hbar\mathbf{b}. \tag{71.4}$$

[1] Procesele în care cvasiimpulsul total nu rămîne constant ci se modifică cu $\hbar\mathbf{b}$ se numesc *procese de răsturnare* sau *procese Umklapp*.

În rețea pot fi excitați simultan oricîți fononi; cu alte cuvinte, în fiecare stare cuantică a fononilor se poate afla un număr arbitrar de fononi (ceea ce în limbaj clasic corespunde unei intensități arbitrare a undei). Aceasta înseamnă că gazul fononic se supune statisticii Bose. Deoarece numărul total de particule din acest gaz nu este dat și se determină numai prin condiția de echilibru, potențialul chimic al gazului fononic este zero (v. § 65). Astfel, numărul mediu de fononi în fiecare stare cuantică (cu energia ε și cvasiimpulsul $\mathbf{p}$) se determină, la echilibru termic, prin funcția de distribuție Planck

$$\bar{n}_{\mathbf{p}} = \frac{1}{e^{\varepsilon(\mathbf{p})/T} - 1}. \tag{71.5}$$

Observăm că la temperaturi înalte ($T \gg \varepsilon$) această expresie trece în

$$\bar{n}_{\mathbf{p}} = \frac{T}{\varepsilon(\mathbf{p})}, \tag{71.6}$$

adică numărul fononilor din starea respectivă este proporțional cu temperatura.

Noțiunea de fonon este un caz particular a unei noțiuni mai generale care joacă un rol fundamental în teoria cuantică a spectrului energetic a fiecărui corp macroscopic. Fiecare stare slab excitată a unui corp macroscopic poate fi privită în mecanica cuantică ca totalitatea unor *excitații elementare* independente. Aceste excitații elementare se comportă ca niște cvasiparticule, care se mișcă în volumul ocupat de corp. Atît timp cît numărul excitațiilor elementare este suficient de mic, acestea „nu interacționează" unele cu altele (adică energia lor este simplu aditivă), astfel încît totalitatea lor poate fi privită ca un gaz ideal de cvasiparticule. Subliniem faptul important că noțiunea de excitație elementară apare ca o metodă a descrierii cuantice a mișcărilor colective ale atomilor corpului și în nici un caz ele nu trebuie identificate cu atomii sau moleculele corpului.

În cazul fononilor, interacția acestora corespunde (în reprezentarea clasică) cu oscilațiile anarmonice ale rețelei cristaline. Dar, așa cum s-a specificat în § 64, în corpurile solide aceste oscilații sînt în realitate întotdeauna foarte mici și, de aceea, „aproape armonice". Din acest motiv interacția fononilor în corpurile solide este de fapt întotdeauna foarte slabă.

În încheiere să scriem formulele care determină funcțiile termodinamice ale corpului solid după spectrul fononic respectiv.

Energia liberă a corpului solid la echilibru termodinamic este dată de formula (64.1). Trecînd în ea de la sumare la integrare după stările fononice continue, avem

$$F = N\varepsilon_0 + T\sum_{\alpha=1}^{3\nu}\int \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_\alpha(\mathbf{k})}{T}\right)\right]\frac{V\mathrm{d}^3k}{(2\pi)^3} \tag{71.7}$$

unde sumarea se face pe toate ramurile spectrului, iar integrarea pe toate valorile lui $\mathbf{k}$ într-o celulă elementară a rețelei reciproce[1]. Introducînd densitatea $g_\alpha(\omega)$ a numărului de stări în fiecare ramură a spectrului și trecînd la integrarea după frecvențe, această formulă poate fi scrisă de asemenea și sub forma

$$F = N\varepsilon_0 + TV\sum_{\alpha=1}^{3\nu}\int \ln\left(1 - e^{-\hbar\omega/T}\right)g_\alpha(\omega)\,\mathrm{d}\omega. \tag{71.8}$$

[1] Această formulă a fost deja folosită în § 68 pentru contribuția la energia liberă a ramurilor acustice ale spectrului.

Starea macroscopică de neechilibru a corpului solid este descrisă de o anumită distribuție de neechilibru a fononilor pe stările lor cuantice, exact cum s-a făcut la gazul ideal. Entropia gazului într-o astfel de stare poate fi calculată cu ajutorul formulelor obținute în § 55 (pentru gazul Bose). În particular, dacă în fiecare stare cuantică se află mulți fononi, entropia este egală cu

$$S=\sum_j G_j \ln \frac{eN_j}{G_j}$$

unde N_j este numărul fononilor în grupul de G_j stări apropiate [v. (55.8)]. Acest caz corespunde temperaturilor înalte ($T \gg \Theta$). Să scriem această formulă sub formă integrală, care corespunde cazului clasic al oscilațiilor termice. Numărul stărilor fononice (în fiecare din ramurile spectrului), care aparțin intervalului d^3k al valorilor vectorului de undă și elementul dV al volumului spațial, este $d\tau = d^3k\, dV/(2\pi)^3$. Fie $U_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{k})\, d\tau$ energia oscilațiilor termice în acest element $d\tau$ al spațiului fazelor. Numărul corespunzător de fononi este

$$\frac{U_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\hbar\omega_\alpha(\mathbf{k})} d\tau.$$

Substituind aceste expresii în locul lui G_j și N_j și trecînd la integrare, obținem următoarea formulă pentru entropia corpului solid cu distribuția de neechilibru dată a energiei în spectrul oscilațiilor termice

$$S=\sum_{\alpha=1}^{3v} \int \ln \frac{eU_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\hbar\omega_\alpha(\mathbf{k})} d\tau. \tag{71.9}$$

§ 72. Operatorii de creare și anihilare a fononilor

Să arătăm acum în ce fel noțiunile introduse în paragraful precedent pot fi discutate din punctul de vedere al celei de-a doua cuantificări a oscilațiilor rețelei cristaline. Formulele obținute în acest fel au și o valoare de sine stătătoare, deoarece pe ele se bazează tehnica matematică pentru studiul proceselor elementare de interacție a fononilor.

Mișcarea oscilatorie arbitrară a rețelei cristaline poate fi reprezentată sub forma compunerii unor unde plane progresive[1]. Dacă considerăm volumul rețelei ca fiind mare, dar finit, atunci vectorul de undă $\mathbf{k}$ va parcurge o serie de valori discrete, dar foarte apropiate. Deplasarea atomilor $u_s(l, \mathbf{n})$ se va reprezenta atunci prin suma de forma

$$u_s(l, \mathbf{n})=\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha=1}^{3v} \sum_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}\alpha} e_s^{(\alpha)}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_\mathbf{n}} + a_{\mathbf{k}\alpha}^* e_s^{(\alpha)}(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_\mathbf{n}}. \tag{72.1}$$

(N fiind numărul celulelor elementare ale cristalului). Sumarea se face pe toate valorile (neechivalente) ale lui $\mathbf{k}$ și pe toate ramurile de oscilație, iar restul notațiilor au următorul sens.

---

[1] În mod absolut analog cu cea ce s-a făcut în cazul cîmpului electromagnetic liber -- v. vol. II, § 52.

Vectorii $e_s^{(\alpha)}$ din (72.1) sînt vectorii de polarizare ai oscilației, adică amplitudinile, care nu numai că satisfac ecuațiile (69.7), dar se presupun acum și normați. Această condiție [împreună cu condițiile de ortogonalitate (69.11)] o scriem sub forma

$$\sum_{s=1}^{\nu} \frac{m_s}{m} e_s^{(\alpha)}(\mathbf{k})[e_s^{(\alpha')}\mathbf{k})]^* = \delta_{\alpha\alpha'} \tag{72.2}$$

($m = \Sigma m_s$ este masa totală a atomilor dintr-o celulă). Condiția (72.2) este încă destul de generală, deoarece poate conține un factor de fază (independent de s) la vectorii $e_s^{(\alpha)}$. Acest arbitrar ne permite să impunem vectorilor respectivi condiția suplimentară

$$e_s^{(\alpha)}(-\mathbf{k}) = [e_s^{(\alpha)}(\mathbf{k})]^* \tag{72.3}$$

[posibilitatea unei astfel de alegeri este evidentă din faptul că, pe baza relației (69.10), vectorii care intră în egalitatea (72.3) satisfac aceleași ecuații].

Coeficienții $a_{\mathbf{k}\alpha}$ din (72.1) sînt funcții de timp și satisfac ecuațiile

$$\ddot{a}_{\mathbf{k}\alpha} + \omega_\alpha^2(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\alpha} = 0, \tag{72.4}$$

obținute prin înlocuirea lui (72.1) în ecuațiile (69.4). Punem

$$a_{\mathbf{k}\alpha} \sim \exp[-i\omega(\mathbf{k})t]; \tag{72.5}$$

atunci fiecare termen în sumă va depinde numai de diferența $\mathbf{k}\mathbf{r}_n - \omega_\alpha t$, adică va fi o undă care se propagă în direcția k.

Energia de vibrație a rețelei se exprimă în funcție de deplasările și vitezele atomilor prin formula

$$E = \frac{1}{2}\sum_{ns} m_s \dot{\mathbf{u}}_s^2(\mathbf{n}) + \frac{1}{2}\sum_{\substack{nn' \\ ss'}} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n}-\mathbf{n}') u_{si}(\mathbf{n}) u_{s'k}(\mathbf{n}'). \tag{72.6}$$

Substituim aici dezvoltarea (72.1). Toți termenii sumei care se obține, conținînd factorii $\exp[\pm i(\mathbf{k}\pm\mathbf{k}')\mathbf{r}_n]$, cu $\mathbf{k}\pm\mathbf{k}' \neq 0$, dau zero la sumare după n, pe baza relației

$$\sum_n e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_n} = \begin{cases} N & \text{pentru } q = 0 \\ 0 & \text{pentru } q \neq 0 \end{cases}$$

unde $\mathbf{q}$ parcurge toate valorile neechivalente (v. § 133). Luînd în considerare și condițiile (72.2–3), aducem energia cinetică la forma

$$\sum_{\alpha\mathbf{k}} m\omega_\alpha^2 \left\{ a_{\mathbf{k}\alpha} a_{\mathbf{k}\alpha}^* + \frac{1}{2}(a_{\mathbf{k}\alpha} a_{-\mathbf{k}\alpha} + a_{\mathbf{k}\alpha}^* a_{-\mathbf{k}\alpha}^*) \right\}.$$

Cu ajutorul ecuațiilor de mișcare (69.4), energia potențială (72.6) se poate transcrie sub forma

$$-\frac{1}{2}\sum_{ns} m_s \ddot{\mathbf{u}}_s(\mathbf{n}) \mathbf{u}_s(\mathbf{n})$$

și apoi se transformă folosind dezvoltarea (72.1); ca rezultat, ea se aduce la o formă care se deosebește de energia cinetică numai prin semnul celui de-al doilea termen din acoladă. Adunînd cei doi termeni, găsim

$$E = \sum_{\alpha\mathbf{k}} 2m\omega_\alpha^2(\mathbf{k}) |a_{\mathbf{k}\alpha}|^2. \tag{72.7}$$

Astfel, energia totală a oscilațiilor rețelei se scrie ca o sumă de energii, determinate de fiecare undă în parte.

Să facem acum o transformare prin care ecuațiile de mișcare ale rețelei să capete forma ecuațiilor canonice ale mecanicii. În acest scop introducem „variabilele canonice" reale $Q_{k\alpha}$ și $P_{k\alpha}$, conform relațiilor

$$Q_{k\alpha}=\sqrt{m}(a_{k\alpha}+a^{*}_{k\alpha})$$

$$P_{k\alpha}=-i\omega_{\alpha}(k)\sqrt{m}(a_{k\alpha}-a^{*}_{k\alpha})=\dot{Q}_{k\alpha} \tag{72.8}$$

Rezolvînd în raport cu $a_{k\alpha}$ și $a^{*}_{k\alpha}$ și înlocuind în (72.7), obținem hamiltonianul rețelei

$$H=\frac{1}{2}\sum_{\alpha k}[P^{2}_{k\alpha}+\omega^{2}_{\alpha}(k)Q^{2}_{k\alpha}]. \tag{72.9}$$

În acest fel, ecuațiile Hamilton $\partial H/\partial P_{k\alpha}=\dot{Q}_{k\alpha}$ coincid cu egalitățile $P_{k\alpha}=\dot{Q}_{k\alpha}$, iar din $\partial H/\partial Q_{k\alpha}=-\dot{P}_{k\alpha}$ și găsim ecuația

$$\ddot{Q}_{k\alpha}+\omega^{2}(k)Q_{k\alpha}=0$$

care coincide cu ecuația de mișcare a rețelei.

Astfel, funcția Hamilton este reprezentată printr-o sumă de termeni independenți, fiecare din ei avînd forma hamiltonianului unui oscilator armonic liniar. O astfel de metodă de descriere a mișcării clasice de oscilație ne permite o trecere evidentă la teoria cuantică[1]. Trebuie să considerăm acum variabilele canonice — coordonatele generalizate $Q_{k\alpha}$ și impulsurile generalizate $P_{k\alpha}$ — ca operatori cu reguli corespunzătoare de comutare

$$\hat{P}_{k\alpha}\hat{Q}_{k\alpha}-\hat{Q}_{k\alpha}\hat{P}_{k\alpha}=-i\hbar. \tag{72.10}$$

Funcția lui Hamilton se exprimă acum prin aceiași operatori, iar valorile ei proprii sînt cunoscute din mecanica cuantică

$$E=\sum_{\alpha k}\hbar\omega_{\alpha}(k)\left(n_{k\alpha}+\frac{1}{2}\right),\quad n_{k\alpha}=0,\ 1,\ 2,\ \ldots \tag{72.11}$$

Această formulă este cea care ne dă posibilitatea să introducem noțiunea de fonon în sensul indicat în § 71: starea excitată a rețelei poate fi privită ca totalitatea excitațiilor elementare (cvasiparticulelor), fiecare din ele avînd energia $\hbar\omega_{\alpha}(k)$ și care este o funcție determinată de (cvasiimpulsul) k. Numerele cuantice $n_{k\alpha}$ devin astfel numerele de ocupare ale diferitelor stări ale cvasiparticulelor[2].

Conform cu proprietățile cunoscute din mecanica cuantică ale oscilatorului armonic, mărimile $\omega_{\alpha}(k)Q_{k\alpha}\pm iP_{k\alpha}$ au elemente de matrice nenule

---

[1] Analog cu trecerea de la descrierea clasică a cîmpului electromagnetic liber la reprezentarea cuantică prin fotoni (v. vol. IV, § 2).

[2] În ceea ce privește „energia de zero" $\Sigma\hbar\omega_{\alpha}/2$, care se află în (72.11) cînd toți $n_{k\alpha}=0$, ea trebuie inclusă în energia stării fundamentale a corpului. Această mărime este finită (deja pe baza faptului că numărul de termeni din sumă este finit) și existența ei nu duce la complicații principiale (spre deosebire de electrodinamica cuantică, unde $\Sigma\hbar\omega$ diverge).

numai pentru tranziții în care numerele cuantice $n_{k\alpha}$ variază cu unu (v. vol. III, § 23). Anume, dacă introducem operatorii

$$\hat{c}_{k\alpha} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_\alpha(k)}} [\omega_\alpha(k)\hat{Q}_{k\alpha} + i\hat{P}_{k\alpha}]$$
$$\hat{c}^+_{k\alpha} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_\alpha(k)}} [\omega_\alpha(k)\hat{Q}_{k\alpha} - i\hat{P}_{k\alpha}], \tag{72.12}$$

atunci sînt diferite de zero elementele de matrice

$$\langle n_{k\alpha} - 1 \mid \hat{c}_{k\alpha} \mid n_{k\alpha} \rangle = \langle n_{k\alpha} \mid \hat{c}^+_{k\alpha} \mid n_{k\alpha} - 1 \rangle = \sqrt{n_{k\alpha}}. \tag{72.13}$$

Regulile de comutare pentru acești operatori se obțin din definiția (72.12) și relația de comutare (72.10).

$$\hat{c}_{k\alpha}\hat{c}^+_{k\alpha} - \hat{c}^+_{k\alpha}\hat{c}_{k\alpha} = 1. \tag{72.14}$$

Din (72.13) se vede că, prin acțiunea lor asupra funcției de undă scrisă în reprezentarea numerelor de ocupare, operatorii $\hat{c}_{k\alpha}$ și $\hat{c}^+_{k\alpha}$ joacă rolul operatorilor de anihilare și creare a fononilor. Din acest motiv relația (72.14) corespunde, așa cum trebuie, statisticii Bose.

Împreună cu mărimile $c_{k\alpha}$ devin operatori (în sensul cuantificării a doua) și vectorii deplasare[1]

$$\hat{u}_s(n) = \sqrt{\frac{\hbar}{2mN}} \sum_{\alpha k} \frac{1}{\sqrt{\omega_\alpha(k)}} \left[\hat{c}_{k\alpha} e_s^{(\alpha)}(k) e^{ikr_n} + \hat{c}^+_{k\alpha} e_s^{(\alpha)*} e^{-ikr_n}\right]. \tag{72.15}$$

Cu ajutorul acestei expresii termenii anarmonici din hamiltonian (termeni de ordinul trei și mai mari în deplasări) se exprimă prin produse de mai mulți operatori de creare și anihilare a fononilor. Acești termeni reprezintă perturbații care duc la diferite procese de împrăștiere a fononilor — procese cu variația numerelor de ocupare fononice.

§ 73. Temperaturi negative

Trecem acum la studiul unui efect foarte special legat de proprietățile dielectricilor paramagnetici. Aceștia se caracterizează prin faptul că atomii lor au momente cinetice (și deci și momente magnetice) care se pot orienta în spațiu mai mult sau mai puțin liber. Interacția acestor momente (magnetică sau de schimb, în funcție de distanță) duce la apariția unui nou spectru „magnetic", care se suprapune peste spectrul dielectric obișnuit.

Acest nou spectru este cuprins în întregime într-un interval energetic finit — interval de ordinul de mărime al energiei de interacție a momentelor magnetice a tuturor atomilor corpului, așezați la distanțe determinate unul de altul în nodurile rețelei cristaline; raportată la un atom, această energie

[1] Din definițiile (72.8) și (72.12) ne convingem ușor că mărimile $c_{k\alpha}$ se deosebesc de $a_{k\alpha}$ numai printr-un factor.

este de ordinul a zecimi sau sutimi de grad. Din acest punct de vedere spectrul magnetic de energie se deosebește esențial de spectrele obișnuite, care — datorită energiei cinetice a particulelor — se întinde la energii oricît de mari[1].

În legătură cu această particularitate se poate examina domeniul temperaturilor mari în raport cu toate valorile permise ale energiei raportate la un atom. Energia liberă determinată de partea magnetică a spectrului, F_{mag}, se calculează analog cu cele prezentate în § 32.

Fie E_n nivelele de energie ale sistemului de momente în interacție. Vom avea pentru suma statistică care ne interesează

$$Z_{mag}=\sum_n e^{-E_n/T}\approx\sum_n\left(1-\frac{E_n}{T}+\frac{1}{2T^2}E_n^2\right).$$

Aici, ca și în § 32, dezvoltarea formală în serie după puterile raportului E_n/T, care în general nu este mic, ne dă după logaritmare o dezvoltare după mărimea $\sim E_n/NT$, care este mică, N fiind numărul atomilor. Numărul total de nivele în spectrul examinat este finit și egal cu numărul tuturor combinațiilor orientărilor posibile ale momentelor atomice; astfel, dacă toate momentele sînt identice, atunci acest număr este egal cu g^N, unde g este numărul orientărilor posibile ale unui moment separat în raport cu rețeaua. Înțelegînd aici prin mediere, medierea aritmetică simplă, transcriem Z_{mag} sub forma

$$Z_{mag}=g^N\left(1-\frac{1}{T}\bar{E}_n+\frac{1}{2T^2}\langle E_n^2\rangle\right).$$

În sfîrșit, logaritmînd și dezvoltînd din nou în serie, în aceeași aproximație, obținem pentru energia liberă următoarea expresie

$$F_{mag}=-T\ln Z_{mag}=-NT\ln g+\bar{E}_n-\frac{1}{2T^2}\langle(E_n-\bar{E}_n)^2\rangle. \qquad (73.1)$$

De aici obținem pentru entropie

$$S_{mag}=N\ln g-\frac{1}{2T^2}\langle(E_n-\bar{E}_n)^2\rangle \qquad (73.2)$$

energia

$$E_{mag}=\bar{E}_n-\frac{1}{T}\langle(E_n-\bar{E}_n)^2\rangle \qquad (73.3)$$

și capacitatea calorică

$$C_{mag}=\frac{1}{T^2}\langle(E_n-\bar{E}_n)^2\rangle. \qquad (73.4)$$

Vom considera totalitatea momentelor atomice fixate în nodurile rețelei și interacționînd unul cu altul ca un sistem izolat, neglijînd astfel total interacția lor cu oscilațiile rețelei, care de obicei este mică. Formulele (73.1—4) determină funcțiile termodinamice ale acestui sistem la temperaturi înalte.

Demonstrația dată în § 10 asupra faptului că temperatura este pozitivă s-a bazat pe condiția stabilității sistemului în raport cu apariția unor mișcări macroscopice interne. Dar sistemul momentelor examinat de noi nu poate,

[1] Spectrele electronice (și cele magnetice) ale diferitelor tipuri de corpuri solide vor fi examinate în alt volum al acestui curs (vol. IX). În acest paragraf se examinează numai consecințele pur termodinamice ale proprietăților generale ale spectrului magnetic indicat.

de fapt, prin însăşi natura sa, să aibă o mişcare macroscopică şi consideraţiile indicate nu sînt aplicabile aici. Nu este, de asemenea, aplicabilă demonstraţia bazată pe relaţia de normare a distribuţiei Gibbs (§ 36), deoarece în cazul de faţă sistemul are numai un număr finit de nivele de energie finite şi suma de normare converge pentru orice valoare a lui T.

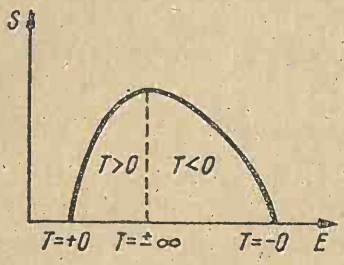


Fig. 10.

Astfel, ajungem la rezultatul curios că sistemul de momente în interacţie poate avea atît temperaturi pozitive, cît şi temperaturi negative. Să studiem proprietăţile sistemului la diferite temperaturi.

La temperatura de $T=0$ sistemul se află în starea sa cuantică cea mai joasă, iar entropia lui este egală cu zero. Pe măsura creşterii temperaturii cresc monoton energia şi entropia sistemului. La $T=+\infty$ energia este egală cu $\bar{E}_n$, iar entropia atinge valoarea maximă N în g; aceste valori corespund distribuţiei uniforme, pe toate stările cuantice ale sistemului, în care trece distribuţia Gibbs la $T\to\infty$.

Temperatura $T=-\infty$ fizic este echivalentă cu temperatura $T=+\infty$; ambele dau aceeaşi distribuţie şi aceleaşi valori ale mărimilor termodinamice ale sistemului. O creştere mai departe a energiei sistemului corespunde creşterii temperaturii de la $T=-\infty$, dar temperatura, fiind negativă, descreşte în valoare absolută. Entropia, însă, descreşte uniform (fig. 10)[1]. În sfîrşit, la $T=-0$ energia are valoarea sa maximă, iar entropia tinde din nou către zero; sistemul se află în starea sa cuantică cea mai înaltă.

Astfel, domeniul temperaturilor negative se află nu „sub zero absolut", ci „deasupra temperaturii infinite". În acest sens se poate spune că temperaturile negative „sînt mai înalte" decît cele pozitive. Legat de aceasta este faptul că, dacă un sistem cu temperatură negativă interacţionează cu un sistem a cărui temperatură este pozitivă (cu oscilaţiile reţelei), energia trebuie să treacă de la primul la al doilea, ceea ce se poate uşor vedea folosind aceeaşi metodă ca în § 9, unde s-a studiat schimbul de energie între corpuri cu temperaturi diferite.

Stări cu temperatură negativă pot fi realizate, în realitate, într-un sistem paramagnetic de momente nucleare într-un cristal, în care timpul de relaxare t_2 datorat interacţiei mutuale a spinilor nucleari este foarte mic în comparaţie cu timpul de relaxare t_1 datorat interacţiei spinilor cu reţeaua (*E. Purcell, R. Pound*, 1951). Să presupunem că cristalul este magnetizat într-un cîmp magnetic intens, după care cîmpul este inversat suficient de repede pentru ca spinii să „nu aibă timp" să-l urmeze. Aceasta va duce sistemul într-o stare de neechilibru cu energia evident mai mare decît E_n. În decursul unui interval de timp de ordinul lui t_2 sistemul trece în stare de echilibru, cu aceeaşi energie. Dacă apoi cîmpul este cuplat adiabatic, sistemul va rămîne în stare de echilibru, care va avea evident o temperatură negativă. Schimbul ulterior de energie între sistemul de spini şi reţea, care este însoţit de egalizarea temperaturilor lor, se va produce într-un timp de ordinul lui t_1.

[1] În vecinătatea maximului curba $S=S(E)$ este simetrică, însă departe de acest punct curba nu mai este, în general, simetrică.

CAPITOLUL VII

GAZE NEIDEALE

§ 74. Abaterea gazelor de la starea de gaz ideal

Ecuația de stare a gazelor ideale poate fi adesea aplicată cu o precizie suficientă la gazele reale. Această aproximație, totuși, poate deveni nesatisfăcătoare și apare necesitatea de a lua în considerație abaterea gazului real de la starea de gaz ideal, abatere determinată de interacția dintre moleculele care îl compun.

Vom face acest lucru aici, considerînd gazul suficient de rarefiat astfel încît să putem neglija ciocnirile ternare, cuaternare etc. ale moleculelor și să presupunem că interacția se realizează numai pe calea ciocnirilor binare.

Pentru simplificarea scrierii formulelor să considerăm mai întîi un gaz real monoatomic. Mișcarea particulelor sale poate fi tratată clasic, astfel că energia lui se scrie sub forma

$$E(p, q)=\sum_{a=1}^{N}\frac{p_a^2}{2m}+U \tag{74.1}$$

unde primul termen este energia cinetică a celor N atomi, iar U este energia lor de interacție. Pentru un gaz monoatomic, U este funcție numai de distanța dintre atomi. Integrala statistică $\int e^{-E(p, q)/T}$ se descompune într-un produs de integrale după impulsurile atomilor și integrala după coordonatele lor. Ultima are forma

$$\int \ldots \int e^{-U/T}\, dV_1 \ldots dV_N$$

unde integrarea după fiecare din $dV_a=dx_a\, dy_a\, dz_a$ se face pe întregul volum V ocupat de gaz. Pentru un gaz ideal $U=0$ și această integrală ar fi simplu egală cu V^N. De aceea, este clar că la calculul energiei libere după formula (31.5) obținem

$$F=F_{id}-T \ln \frac{1}{V^N} \int \ldots \int e^{-U/T}\, dV_1 \ldots dV_N \tag{74.2}$$

unde F_{id} este energia liberă a gazului ideal.

BCU / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Adunînd și scăzînd unitatea în expresia de sub integrală, transcriem această formulă sub forma

$$F=F_{id}-T\ln\left\{\frac{1}{V^N}\int\ldots\int(e^{-U/T}-1)\,dV_1\ldots dV_N+1\right\} \qquad (74.3)$$

Pentru efectuarea calculelor în continuare vom folosi următorul exemplu formal. Presupunem că gazul nu este numai rarefiat, ci este și în cantitate redusă, astfel încît să putem lua în considerație numai ciocnirile simultane binare. O astfel de presupunere nu afectează în nici un fel generalitatea rezultatelor obținute deoarece datorită aditivității energiei libere știm că ea trebuie să aibă forma $F=Nf(T, V/N)$ (v. § 24) și, ca urmare, formulele obținute pentru o cantitate mică de gaz sînt automat adevărate pentru orice cantitate.

Interacția între atomi este importantă numai atunci cînd atomii respectivi se află la distanțe foarte mici unul față de altul, adică practic se ciocnesc. De aceea, integrantul din formula (74.3) diferă apreciabil de zero numai în acele cazuri în care doi atomi oarecare sînt foarte apropiați unul de altul. Conform ipotezei considerate, această condiție poate fi satisfăcută numai de o singură pereche de atomi, la un timp dat. Această pereche poate fi aleasă din cei N atomi în $\frac{1}{2}N(N-1)$ moduri. Ca urmare, integrala (74.3) se poate scrie sub forma

$$\frac{N(N-1)}{2}\int\ldots\int(e^{-U_{12}/T}-1)\,dV_1\ldots dV_N$$

unde U_{12} este energia de interacție a doi atomi (care din ei, nu are importanță, atomii fiind identici); U_{12} depinde numai de coordonatele a doi atomi. După coordonatele tuturor celorlalți atomi se poate deci integra, ceea ce dă V^{N-2}. În afară de aceasta, putem înlocui $N(N-1)$ cu N^2, deoarece N este un număr foarte mare; substituind expresia obținută în (74.3) și folosind faptul că $\ln(1+x)\approx x$, pentru $x\ll 1$, avem[1]

$$F=F_{id}-\frac{TN^2}{2V^2}\int\int(e^{-U_{12}/T}-1)\,dV_1\,dV_2$$

unde $dV_1\,dV_2$ este produsul elementelor de volum pentru cei doi atomi.

Dar U_{12} este funcție numai de distanța dintre cei doi atomi, adică depinde numai diferența coordonatelor acestora. De aceea, introducînd în locul coordonatelor fiecărui atom, coordonatele centrului de masă al lor și coordonata mișcării relative, U_{12} va depinde numai de aceasta din urmă (elementul de volum corespunzător îl vom nota cu dV). Integrînd după coordonatele centrului de masă al perechii obținem volumul V. În final rezultă

$$F=F_{id}+\frac{N^2TB(T)}{V} \qquad (74.4)$$

unde

$$B(T)=\frac{1}{2}\int(1-e^{-U_{12}/T})\,dV. \qquad (74.5)$$

[1] Vom vedea mai jos că primul termen de sub semnul logaritm din formula (74.3) este proporțional cu N^2/V. Din acest motiv, dezvoltarea făcută este în acord cu ipoteza de mai sus conform căreia nu numai densitatea N/V, ci și cantitatea de gaz N sînt mici.

De aici găsim presiunea $P=-\partial F/\partial V$

$$P=\frac{NT}{V}\left(1+\frac{NB(T)}{V}\right) \tag{74.6}$$

(deoarece $P_{id}=NT/V$). Aceasta este ecuația de stare a gazului în aproximația considerată.

Conform teoremei micilor corecții (§ 15) variația energiei libere și a potențialului termodinamic la variații mici ale condițiilor externe sau ale proprietăților corpului, sînt egale între ele, una luîndu-se la volum constant, iar cealaltă la presiune constantă. Dacă privim abaterea gazului de la idealitate ca o astfel de corecție, atunci din (74.3) se poate trece direct la Φ. Pentru aceasta trebuie numai ca în termenul de corecție în (74.4) să exprimăm volumul în funcție de presiune, folosind pentru aceasta ecuația de stare a gazului ideal

$$\Phi=\Phi_{id}+NBP. \tag{74.7}$$

De aici, exprimăm volumul în funcție de presiune

$$V=\frac{NT}{P}+NB. \tag{74.8}$$

Toate cele spuse pînă aici se referă la gaze monoatomice. Aceleași formule sînt valabile și pentru gazele poliatomice. În acest caz energia potențială de interacție dintre molecule depinde nu numai de distanța dintre acestea, ci și de orientarea lor reciprocă. Dacă, așa cum aproape întotdeauna este cazul, rotația moleculelor se poate trata clasic, atunci se poate spune că U_{12} este funcție de coordonatele centrului de masă al moleculelor și de anumite coordonate de rotație (unghiuri), care determină orientarea lor în spațiu. Este ușor de văzut că singura diferență față de cazul monoatomic se reduce la faptul că acum prin dV_a trebuie să înțelegem produsul diferențelor tuturor coordonatelor moleculei, așa cum s-a menționat. Însă coordonatele de rotație pot fi alese întotdeauna astfel încît integrala $\int dV_a$ să fie egală, ca și mai sus, cu volumul V al gazului. Într-adevăr, integrarea după coordonatele centrului de masă dă volumul V, iar integrarea după unghiuri dă o constantă, dar unghiurile pot fi normate întotdeauna astfel încît această constantă să fie egală cu unitatea. De aceea, toate formulele deduse în acest paragraf au aceeași formă și pentru gazele poliatomice, cu singura deosebire că în (74.5) dV este acum egal cu produsul diferențelor coordonatelor care determină distanța relativă dintre două molecule și, de asemenea, orientarea lor relativă[1].

Toate formulele obținute au sens, se înțelege, cu condiția că integrala (74.5) să fie convergentă. Pentru aceasta, în fiecare caz este necesar ca forțele de interacție dintre molecule să scadă suficient de repede cu distanța: la distanțe mari U_{12} trebuie să scadă mai repede[2] decît $1/r^3$.

---

[1] Dacă particulele gazului au spin, atunci forma funcției U_{12} depinde, în general vorbind, de direcția spinilor. În acest caz, la integrarea după dV trebuie să adăugăm și sumarea după direcția spinului.

[2] Pentru toate gazele atomice sau moleculare această condiție este întotdeauna îndeplinită, căci forțele de interacție dintre atomi sau molecule neutre din punct de vedere electric (chiar dipolare), mediate după orientările reciproce ale particulelor, scad la distanțe mari după legea $U_{12}\sim 1/r^6$ (v. vol. III, § 89).

Dacă această condiție nu este îndeplinită, atunci gazul — format din particule identice — nu poate exista ca un corp omogen. În acest caz, asupra fiecărei porțiuni a corpului vor acționa forțe foarte puternice datorite părților îndepărtate ale corpului. Din acest motiv, părțile corpului care se află aproape sau departe de suprafața corpului se vor afla în condiții foarte diferite și omogenitatea corpului nu mai poate fi păstrată.

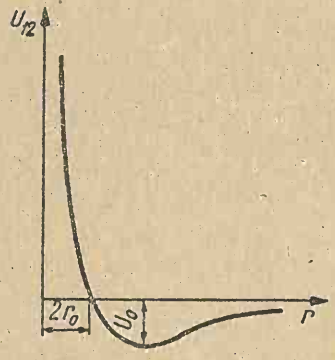


Fig. 11.

Pentru gazele monoatomice funcția $U_{12}(r)$ are forma reprezentată în fig. 11; pe axa absciselor s-a reprezentat distanța r dintre atomi. La distanțe mici, U_{12} crește cu micșorarea distanței, ceea ce corespunde respingerii între atomi; începînd, de exemplu, cu locul unde curba intersectează axa absciselor, ea crește brusc, astfel că U_{12} repede devine foarte mare ca urmare a „nepenetrabilității" reciproce a atomilor (din acest motiv distanța r_0 se numește adesea raza atomului). La distanțe mari, U_{12} crește lent, tinzînd asimptotic către zero. Creșterea cu distanța a lui U_{12} corespunde atracției reciproce între atomi. Minimul lui U_{12} corespunde la un anumit echilibru stabil. Valoarea absolută a energiei în acest punct, U_0, de obicei nu este prea mare (U_0 este de ordinul de mărime al temperaturii critice a substanței respective).

În cazul gazului poliatomic energia de interacție are un caracter analog, deși ea nu mai poate fi reprezentată atît de simplu ca cea din fig. 11, fiind funcție de mai mulți parametri.

Aceste considerații privind caracterul funcției U_{12} sînt suficiente pentru determinarea semnului lui $B(T)$ în cazurile limită, al temperaturilor înalte sau joase. La temperaturi înalte ($T \gg U_0$) pe întreg domeniul $r > 2r_0$ avem $|U_{12}|/T \ll 1$ și integrandul din (74.5) — care determină pe $B(T)$ — este apropiat de zero. Astfel, valoarea integralei este determinată în principal de domeniul în care raportul U_{12}/T este pozitiv și mare; în acest domeniu, prin urmare, expresia de sub integrală este pozitivă și este deci pozitivă și integrala respectivă. Astfel, la temperaturi înalte $B(T)$ este pozitiv.

Din contră, la temperaturi joase ($T \ll U_0$) rolul fundamental în integrală îl joacă domeniul $r > 2r_0$, în care U_{12}/T este acum negativ și mare în valoare absolută. De aceea, la temperaturi suficient de joase $B(T)$ trebuie să fie negativ, iar dependența de temperatură a lui $B(T)$ trebuie să fie determinată de factorul exponențial — $\exp(U_0/T)$. Fiind pozitiv la temperaturi înalte și negativ la temperaturi joase, $B(T)$ trebuie să treacă prin zero la o anumită temperatură[1].

În sfîrșit, să examinăm procesul Joule-Thomson care are loc într-un gaz ideal. Variația temperaturii în acest proces este determinată de derivata

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] \qquad (74.9)$$

[1] Temperatura T_B la care $B(T_B)=0$, se numește *punct Boyle*. Dacă se reprezintă grafic mărimea PV/T ca funcție de P la diferite temperaturi, atunci izoterma $T=T_B$ are, la $P \to 0$, o tangentă orizontală și separă izotermele cu pante inițiale pozitive de cele cu pante negative (toate izotermele încep din același punct $PV/T=1$, $P=0$).

[v. (18.2)]. Pentru un gaz ideal, această derivată, natural, este zero. Pentru gazul cu ecuația de stare (74.8), însă obținem

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{N}{C_p}\left(T\frac{dB}{dT} - B\right) = \frac{N}{2C_p}\int\left[e^{-U_{12}/T}\left(1 - \frac{U_{12}}{T}\right) - 1\right]dV. \quad (74.10)$$

Analog discuției care s-a făcut pentru $B(T)$, ne convingem ușor că la temperaturi înalte vom avea $(\partial T/\partial P)_W < 0$, adică trecerea gazului de la o presiune mai mare la una mai mică în procesul Joule-Thomson duce la creșterea temperaturii acestuia. La temperaturi joase $(\partial T/\partial P)_W > 0$, adică temperatura gazului descrește cu scăderea presiunii. Pentru o temperatură anumită și caracteristică a fiecărui gaz (*punctul de inversie*) coeficientul efectului Joule-Thompson, trebuie deci să-și schimbe semnul[1].

Probleme

1. Să se afle $B(T)$ pentru gazul ale cărui particule se resping după legea $U_{12} = \alpha/r^n$ $(n > 3)$.

Soluție. Scriem în (74.5) $dV = 4\pi r^3\,dr$ și integrăm după dr prin părți (în limitele de la 0 la ∞); după aceasta facem substituția $\alpha/Tr^n = x$, care reduce integrala la o funcție Γ și obținem

$$B(T) = \frac{2\pi}{3}\left(\frac{\alpha}{T}\right)^{3/n}\Gamma\left(1 - \frac{3}{n}\right).$$

2. Se numește *volatilitate* a unui gaz presiunea P^* pe care el ar avea-o la valori date ale temperaturii și potențialului chimic, gazul fiind suficient de rarefiat ca să poată fi considerat ideal. Să se determine volatilitatea gazului care are potențialul termodinamic (74.7).

Soluție. Potențialul chimic al gazului este [μ_{id} este dat de (42.6)]

$$\mu = \mu_{id} + BP = T\ln P + \chi(T) + BP.$$

Conform definiției volatilității trebuie să egalăm această expresie cu $T\ln P^* + \chi(T)$ și obținem, cu aceeași precizie cu care este valabilă și (74.7),

$$P^* = P\left(1 + \frac{BP}{T}\right) = \frac{NT}{V}\left(1 + \frac{2NB}{V}\right).$$

§ 75. Dezvoltarea după puterile densității

Ecuația de stare (74.6), obținută în paragraful precedent, reprezintă de fapt primii doi termeni ai dezvoltării presiunii după puterile lui $1/V$

$$P = \frac{NT}{V}\left(1 + \frac{NB(T)}{V} + \frac{N^2C(T)}{V^2} + \ldots\right). \quad (75.1)$$

Primul termen al dezvoltării corespunde gazului ideal. Al doilea termen se obține luînd în considerare interacțiile binare între molecule, iar în termenii, următori trebuie luate în considerație interacțiile ternare, cuaternare etc. între molecule[2].

---

[1] Reamintim că este vorba de un gaz slab neideal, adică la presiuni relativ mici. Numai în această aproximație este valabil rezultatul obținut, adică punctul de inversie să nu depindă de presiune (v. problema 4 de la § 16).

[2] Parametrul mic și fără dimensiuni în raport cu care se face dezvoltarea este în realitate raportul Nv_0/V dintre „volumul" unei molecule v_0 și volumul V/N de gaz care îi revine unei molecule.

Coeficienții $B, C, \ldots$ din dezvoltarea (75.1) sînt, respectiv, al doilea, al treilea ș.a.m.d. *coeficient virial*. Pentru determinarea acestor mărimi este mai comod să începem cu calculul potențialului Ω și nu al energiei libere. Vom considera din nou un gaz monoatomic și vom porni de la formula generală (35.5), care, în cazul unui gaz, format din particule identice, se scrie

$$e^{-\Omega/T} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} e^{\mu N/T} \int e^{-E_N(p,\, q)/T}\, d\Gamma_N. \tag{75.2}$$

Am introdus factorul $1/N!$ astfel încît integrarea se face pe întregul volum din spațiul fazelor al sistemului de N particule [compară cu 31.7)].

În termenii succesivi ai sumei după N energia $E_N(p, q)$ are următoarea formă: pentru $N=0$, se înțelege, $E_0(p, q)=0$; pentru $N=1$, aceasta este simplu energia cinetică a unui atom: $E_1(p, q)=p^2/2m$; pentru $N=2$ ea se compune din energiile cinetice ale celor doi atomi și energiile lor de interacție

$$E_2(p, q) = \sum_{a=1}^{2} \frac{p_a^2}{2m} + U_{12}.$$

Analog

$$E_3(p, q) = \sum_{a=1}^{3} \frac{p_a^2}{2m} + U_{123}$$

unde U_{123} este energia de interacție a trei atomi (care, în general, nu se reduce la suma $U_{12}+U_{13}+U_{23}$) ș.a.m.d.

Introducem aceste expresii în (75.2) și folosim următoarea notație

$$\xi = \frac{e^{\mu/T}}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-p^2/2mT}\, d^3p = \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} e^{\mu/T}. \tag{75.3}$$

Mai jos vom vedea că această expresie nu este altceva decît

$$\xi = \frac{P_{id}}{T}$$

unde P_{id} este presiunea gazului ideal la T și V date. Obținem astfel

$$\Omega = -T \ln \left\{ 1 + \xi V + \frac{\xi^2}{2!} \int\int e^{-U_{12}/T}\, dV_1\, dV_2 + \right.$$

$$\left. + \frac{\xi^3}{3!} \int\int\int e^{-U_{123}/T}\, dV_1\, dV_2\, dV_3 + \ldots \right\}.$$

Fiecare dintre mărimile $U_{12}, U_{123}, \ldots$ nu este funcție decît de distanța dintre atomi; de aceea, introducînd coordonatele relative ale atomilor (să spunem, în raport cu primul atom), putem micșora multiplicitatea integralelor cu unu și să obținem și un factor V la fiecare termen

$$\Omega = -PV = -T \ln \left\{ 1 + \xi V + \frac{\xi^2 V}{2!} \int e^{-U_{12}/T}\, dV_2 + \right.$$

$$\left. + \frac{\xi^3 V}{3!} \int\int e^{-U_{123}/T}\, dV_2\, dV_3 + \ldots \right\}.$$

În sfîrșit, dezvoltînd această expresie după puterile lui ξ putem reprezenta seria care se obține sub forma

$$P=T\sum_{n=1}^{\infty}\frac{J_n}{n!}\xi^n \tag{75.4}$$

unde

$$J_1=1,\quad J_2=\int e^{-U_{12}/T}\,dV_2$$

$$J_3=\iint(e^{-U_{123}/T}-e^{-U_{12}/T}-e^{-U_{13}/T}-e^{-U_{23}/T}+2)\,dV_2\,dV_3 \tag{75.5}$$

ș.a.m.d. Integralele J_n se construiesc după următoarea regulă evidentă: expresia de sub integrală în J_n nu este sensibil diferită de zero decît dacă n atomi sînt apropiați unii de alții, adică atunci cînd n atomi se ciocnesc.

Derivata lui (75.4) în raport cu μ ne dă numărul de particule din gaz

$$N=-\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V}=V\left(\frac{\partial P}{\partial\mu}\right)_{T,V}.$$

Avînd în vedere că din formula (75.3) rezultă $\partial\xi/\partial\mu=\xi/T$, obținem

$$N=V\sum_{n=1}^{\infty}\frac{J_n}{(n-1)!}\xi^n. \tag{75.6}$$

Cele două ecuații (75.4) și (75.6) determină, sub formă parametrică (parametrul fiind ξ), legătura între P, V și T, adică ecuația de stare a gazului. Eliminînd ξ din aceste două ecuații, putem obține ecuația de stare sub forma șirului (75.1) cu numărul dorit de termeni[1].

§ 76. Formula van der Waals

În gaze, interacția între molecule este adesea slabă. Pe măsură ce intensitatea interacției crește, proprietățile gazului se abat sensibil de la proprietățile gazelor ideale și, în ultimă instanță, gazul se transformă într-un corp condensat, adică devine un lichid. În lichid interacția între molecule este mare și proprietățile acestei interacții (și, deci, și cele ale lichidului) depind puternic de tipul concret de lichid. Din acest motiv este imposibil, așa cum deja am mai specificat, să stabilim o formulă generală care să descrie cantitativ proprietățile lichidelor.

Se poate totuși obține o *formulă de interpolare* care să descrie cantitativ transformarea gaz-lichid. Această formulă trebuie să dea rezultate corecte

---

[1] În primă aproximație $P=T\xi$, $N=V\xi$, de unde $P=NT/V=P_{id}$. În a doua aproximație

$$P=T\xi\left(1+\frac{J_2}{2}\xi\right),\quad N=V\xi(1+J_2\xi);$$

eliminînd ξ din aceste ecuații (cu aceeași precizie), obținem

$$P=\frac{NT}{V}-\frac{N^2T}{2V^2}J_2,$$

ceea ce coincide cu (74.6).

în cele două cazuri limită. Pentru gazele rarefiate ea trebuie să treacă în formulele adevărate pentru gazele ideale. Cu creşterea densităţii, cînd gazul se apropie de lichid, formula trebuie să ţină cont de compresibilitatea finită a substanţei. Această formulă va descrie atunci calitativ modul cum se comportă gazul în domeniul intermediar.

Pentru a deduce această formulă să examinăm mai amănunţit abaterea de la gazul ideal în cazul temperaturilor înalte. Ca şi în paragrafele precedente, vom examina mai întîi gazul monoatomic; din aceleaşi consideraţii ca şi mai sus, toate formulele obţinute se vor aplica în egală măsură şi la gazele poliatomice.

Natura interacţiei atomilor gazului descris în § 74 (v. fig. 11) ne permite să determinăm forma primilor termeni ai dezvoltării lui $B(T)$ după puterile inversului temperaturii; pentru aceasta vom considera mic raportul

$$\frac{U_0}{T} \ll 1. \tag{76.1}$$

Avînd în vedere că U_{12} este funcţie numai de distanţa r dintre atomi, în integrala (74.5) scriem $dV=4\pi r^2\,dr$. Împărţind domeniul de integrare după dr în două părţi, vom scrie

$$B(T)=2\pi\int_0^{2r_0}(1-e^{-U_{12}/T})\,r^2\,dr+2\pi\int_{2r_0}^{\infty}(1-e^{-U_{12}/T})r^2\,dr.$$

Dar pentru valorile lui r cuprinse între 0 şi $2r_0$, energia potenţială U_{12} este, în general, foarte mare. De aceea, în prima integrală putem neglija termenul $\exp(-U_{12}/T)$ în raport cu unitatea. În acest caz integrala este egală cu mărimea pozitivă $b=16\pi r_0^3/3$ (dacă pentru gazul monoatomic considerăm r_0 drept raza atomului, atunci b este de patru ori volumul atomic). În a doua integrală peste tot $|U_{12}|/T\leqslant U_0/T\ll 1$. Putem astfel dezvolta integrandul după puterile lui U_{12}/T, limitîndu-ne la primul termen nenul. Ca urmare, a doua integrală devine astfel

$$-\frac{2\pi}{T}\int_{2r_0}^{\infty}|U_{12}|r^2\,dr=-\frac{2a}{T}$$

unde a este o constantă pozitivă. În acest fel, găsim că

$$B(T)=b-\frac{a}{T}. \tag{76.2}$$

Înlocuind această expresie în (74.4) şi (74.7) găsim energia liberă a gazului

$$F=F_{id}+\frac{N^2}{V}(bT-a) \tag{76.3}$$

şi potenţialul său termodinamic

$$\Phi=\Phi_{id}+NP\left(b-\frac{a}{T}\right). \tag{76.4}$$

Formula de interpolare căutată se poate obţine din formula (76.3), care prin ea însăşi nu satisface condiţiile necesare, deoarece compresibilitatea

obținută nu este finită. Înlocuim în (76.3) expresia F_{id} din (42.4). Obținem atunci

$$F=Nf(T)-NT\ln\frac{e}{N}-NT\left(\ln V-\frac{Nb}{V}\right)-\frac{N^2a}{V}. \qquad (76.5)$$

Pentru deducerea formulei (74.4) a energiei libere a gazului am presupus că acesta, deși nu este suficient de rarefiat pentru a fi considerat ideal, totuși are un volum suficient de mare (pentru ca ciocnirile ternare și următoarele să poată fi neglijate) astfel ca distanța dintre molecule să fie mult mai mare decît dimensiunile acestora. Se poate spune că volumul V al gazului în fiecare caz este mult mai mare decît Nb. De aceea

$$\ln(V-Nb)=\ln V+\ln\left(1-\frac{Nb}{V}\right)\approx\ln V-\frac{Nb}{V}.$$

Prin urmare (76.5) se poate scrie sub forma

$$F=Nf(T)-NT\ln\frac{e}{N}(V-Nb)-\frac{N^2a}{V}=F_{id}-NT\ln\left(1-\frac{Nb}{V}\right)-\frac{N^2a}{V}. \qquad (76.6)$$

Sub această formă, relația satisface condiția de mai sus, deoarece la V mare ea trece în formula energiei libere a gazului ideal, iar la V mic ea nu permite comprimarea nelimitată a gazului (pentru $V<Nb$ argumentul logaritmului devine negativ).

Cunoscînd energia liberă, putem determina presiunea gazului

$$P=-\frac{\partial F}{\partial V}=\frac{NT}{V-Nb}-\frac{N^2a}{V^2}$$

sau

$$\left(P+\frac{N^2a}{V^2}\right)(V-Nb)=NT. \qquad (76.7)$$

Această este ecuația de interpolare, adică ecuația de stare căutată a gazului real. Ea se numește *ecuația van der Waals*. Se înțelege că ea este numai una din nenumăratele formule de interpolare posibile și care satisface condițiile cerute și că nu există nici o bază fizică pentru alegerea uneia din ele. Formula van der Waals este numai una dintre cele mai simple și comode[1].

Din (76.6) putem găsi entropia gazului

$$S=S_{id}+N\ln\left(1-\frac{Nb}{V}\right) \qquad (76.8)$$

și apoi energia lui $E=F+TS$

$$E=E_{id}-\frac{N^2a}{V}. \qquad (76.9)$$

De aici se vede că pentru capacitatea calorică $C_v=(\partial E/\partial T)_V$ a gazului van der Waals se obține aceeași valoare ca și pentru gazul ideal, depinzînd numai de temperatură și, în particular, poate fi constantă. Capacitatea

[1] Pentru aplicațiile concrete ale acestei formule, valorile constantelor a și b trebuie alese astfel încît să obținem cea mai bună concordanță cu experiența. Constanta b în acest caz nu mai poate fi privită ca fiind egală cu de patru ori volumul moleculei și asta chiar în cazul gazului monoatomic.

calorică C_p, așa cum ne putem convinge ușor (v. problema 1), depinde nu numai de temperatură, ci și de volum și, de aceea, nu poate fi constantă.

Al doilea termen în (76.9) corespunde energiei de interacție dintre moleculele gazului; natural, acest termen este negativ deoarece, în medie, forțele de interacție sînt atractive.

Probleme

1. Să se găsească diferența C_p-C_v pentru un gaz neideal care este descris de formula van der Waals.

Soluție. Cu ajutorul formulei (16.10) și a ecuației van der Waals găsim

$$C_p-C_v=\frac{N}{1-\dfrac{2Na}{TV^3}(V-Nb)^2}.$$

2. Să se găsească ecuația procesului adiabatic pentru gazul van der Waals cu capacitate calorică C_v constantă.

Soluție. Înlocuind în (76.8) $S_{id}=N\ln V+NC_v\ln T$ (omițînd constantele nesemnificative) și făcînd S constantă, găsim relația

$$(V-Nb)T^{C_v}=\text{const}.$$

Ea se deosebește de ecuația corespunzătoare pentru un gaz ideal prin înlocuirea lui V cu $V-Nb$.

3. Pentru același gaz să se găsească variația temperaturii la destinderea în vid de la volumul V_1 la volumul V_2.

Soluție. La destinderea în vid, energia gazului rămîne constantă. De aceea, din formula (76.9) (cu $E_{id}=NC_vT$) găsim

$$T_2-T_1=\frac{Na}{C_v}\left(\frac{1}{V_2}-\frac{1}{V_1}\right).$$

4. Pentru gazul Van der Waals, se cere să se găsească dependența de presiune a punctului de inversie.

Soluție. Punctul de inversie se determină din egalitatea $(\partial T/\partial V)_P=T/V$ [v. (74.9)]. După înlocuirea lui T din (76.7) obținem o ecuație care trebuie rezolvată împreună cu (76.7). Calculele algebrice duc la următoarea dependență de presiune a punctului de inversie.

$$T_{inv}=\frac{2a}{9b}\left(2\pm\sqrt{1-\frac{3b^2}{a}P}\right)^2.$$

La presiuni $P<a/3b^2$ există două puncte de inversie între care derivata $(\partial T/\partial P)_H$ este pozitivă, iar în afara acestui interval de temperaturi este negativă. La $P>a/3b^2$ nu există punct de inversie și derivata $(\partial T/\partial P)_H<0$[1].

§ 77. Legătura coeficientului virial cu amplitudinea de împrăștiere

Pentru calculul coeficienților virial în §§ 74—76 am pornit de la statistica clasică, ceea ce este practic întotdeauna posibil. Prezintă, totuși, un interes metodic problema calculului acestor coeficienți în cazul cuantic; cazul

[1] Cazul examinat la sfîrșitul § 74 corespunde punctului superior de inversie pentru $P\to 0$ ($T_{inv}=2a/b$). Punctul de inversie inferior la presiuni P mici din gaz poate lipsi, avînd în vedere posibilitatea transformării gazului în lichid.

real la care se poate referi acest calcul este heliul la temperaturi suficient de joase. Să arătăm în ce mod se poate calcula al doilea coeficient virial luînd în considerație cuantificarea interacțiilor binare între particulele gazului (*E. Beth, G. E. Uhlnbeck*, 1937). Vom examina un gaz monoatomic, ai cărui atomi nu au moment cinetic electronic; avînd în vedere cazul heliului, vom considera de asemenea că nucleele atomice nu au spin și că atomii se supun statisticii Bose.

În aproximația care ne interesează este suficient să păstrăm în formula (35.3), care determină potențialul Ω, numai primii trei termeni ai sumei după N

$$\Omega = -T \ln\left\{1 + \sum_n e^{(\mu - E_{1n})/T} + \sum_n e^{(2\mu - E_{2n})/T}\right\}. \qquad (77.1)$$

Aici prin E_{1n} s-au notat nivelele de energie ale atomilor separați, iar E_{2n} sînt nivelele de energie ale sistemului de doi atomi în interacție. Scopul nostru este de a calcula numai acele corecții la mărimile termodinamice care sînt direct legate de interacția atomilor; corecțiile legate de efectele cuantice de schimb, care există și la gazele ideale, se determină prin formula (56.15), conform căreia partea de schimb a celui de al doilea coeficient virial (în cazul statisticii Bose) este

$$B_{sch} = -\frac{1}{2}(\pi\hbar^2/mT)^{3/2}. \qquad (77.2)$$

În acest fel, problema noastră se reduce la calculul sumei

$$Z^{(2)} = \sum_n \exp\left(\frac{2\mu - E_{2n}}{T}\right)$$

din care trebuie scăzută expresia care s-ar obține pentru cei doi atomi fără interacție.

Nivelele de energie E_{2n} se compun din energia cinetică a mișcării centrului de masă a doi atomi ($p^2/4m$, unde p este impulsul acestei mișcări, iar m masa atomului) și energia mișcării lor relative. Notăm ultima mărime cu ε; acestea sînt nivelele de energie ale unei particule de masă $m/2$ (masa redusă a celor doi atomi), care se mișcă în cîmpul central $U_{12}(r)$ (U_{12} este energia potențială de interacție a atomilor). Mișcarea centrului de masă este întotdeauna clasică și, efectuînd integrarea obișnuită după coordonate și impulsuri (compară cu § 42), obținem

$$Z^{(2)} = Ve^{2\mu/T}\left(\frac{mT}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \sum e^{-\varepsilon/T}.$$

Dacă notăm cu Z_{int} acea parte din suma de stare $Z^{(2)}$ care este determinată de interacția particulelor, putem scrie Ω sub forma

$$\Omega = \Omega_{id} - TVe^{2\mu/T}\left(\frac{mT}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2} Z_{int}.$$

Privind al doilea termen ca o mică corecție la primul termen și exprimîndu-l prin T, V și N [cu ajutorul formulei (45.5) pentru potențialul chimic al gazului ideal], obținem pentru energia liberă expresia

$$F = F_{id} - T\frac{8N^2}{V}\left(\frac{\pi\hbar^2}{mT}\right)^{3/2} Z_{int}.$$

Diferențiind în raport cu V, obținem presiunea, iar partea care ne interesează a coeficientului virial, determinată de interacția între atomi, este

$$B_{int}(T) = -\left(\frac{\pi\hbar^2}{mT}\right)^{3/2} Z_{int}. \qquad (77.3)$$

Spectrul nivelelor de energie ε constă din spectrul discret cu valori negative (care corespunde mișcării relative, finite, a atomilor) și spectrul continuu al valorilor pozitive (mișcarea infinită). Prima contribuție o notăm cu ε_n; a doua contribuție se poate scrie sub forma p^2/m, unde p este impulsul mișcării relative a atomilor care se află la distanțe mari unul față de altul. Suma

$$\sum_n e^{|\varepsilon_n|/T},$$

determinată de spectrul discret, intră în întregime în Z_{int}. Din integrala referitoare la spectrul continuu trebuie separată o parte care corespunde mișcării libere a particulelor fără interacție. Pentru această parte vom discuta următorul exemplu:

La distanțe r mari, funcția de undă a stărilor staționare cu moment orbital l și energie pozitivă p^2/m are forma asimptotică

$$\psi = \frac{\text{const.}}{r} \sin\left(\frac{p}{\hbar} r - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right)$$

unde faza $\delta_l = \delta_l(p)$ depinde de forma concretă a cîmpului $U_{12}(r)$ (v. vol. III, § 33). Să considerăm formal că distanța r variază pînă la o rază R mare, dar finită. Atunci impulsul p poate lua numai o serie de valori discrete, determinate de condițiile la limită, care cer ca ψ să se anuleze la $r = R$

$$\frac{p}{\hbar} R - \frac{l\pi}{2} + \delta_l = s\pi$$

unde s este un număr întreg. Dar pentru R mare șirul acesta de valori este foarte dens și în suma

$$\sum_p e^{-p^2/mT}$$

se poate trece la integrare. Pentru aceasta, la un l dat, înmulțim expresia de sumat cu

$$ds = \frac{1}{\pi}\left(\frac{R}{\hbar} + \frac{d\delta_l}{dp}\right) dp$$

și integrăm după dp; rezultatul obținut trebuie apoi înmulțit cu $2l+1$ (multiplicitatea degenerării după direcția momentului orbital) și sumat după l

$$\sum_p e^{-p^2/mT} = \frac{1}{\pi} \sum_l (2l+1) \int_0^\infty \left(\frac{R}{\hbar} + \frac{d\delta_l}{dp}\right) e^{-p^2/mT} dp.$$

Pentru particule care se supun statisticii Bose și nu au spin, funcția de undă de coordonate trebuie să fie simetrică; aceasta înseamnă că sînt permise numai valorile pare ale lui l, astfel că sumarea după l se face pe toate numerele pare.

În cazul mișcării libere toate fazele $\delta_l = 0$. De aceea, expresia care rezultă la $\delta_l = 0$ este acea parte a sumei care trebuie scăzută deoarece nu este

legată de interacția atomilor. În acest fel, obținem pentru Z_{int} următoarea expresie

$$Z_{int}=\sum_r e^{|\varepsilon_n|/T}+\frac{1}{\pi}\sum_l\int_0^\infty(2l+1\frac{\mathrm{d}\delta_l}{\mathrm{d}p}e^{-p^2/mT}\mathrm{d}p, \tag{77.4}$$

iar coeficientul virial $B=B_{sch}+B_{int}$ este

$$B(T)=-\frac{1}{2}\left(\frac{\pi\hbar^2}{mT}\right)^{3/2}(1+16Z_{int}). \tag{77.5}$$

Cum se știe, fazele δ_l determină amplitudinea de împrăștiere a particulelor care se mișcă în cîmpul $U_{12}(r)$, conform formulei[1]

$$f(\theta)=\frac{\hbar}{2ip}\sum_l(2l+1)(e^{2i\delta_l}-1)P_l(\cos\theta)$$

unde P_l este polinomul Legendre, θ unghiul dintre direcția de incidență și cea de difuzie; sumarea în acest caz se face după toate valorile pare ale lui l. Devine astfel posibil de a exprima integrala din (77.4) prin amplitudinea de împrăștiere. Printr-o substituție directă a lui $f(\theta)$, se poate verifica direct următoarea relație

$$\sum_l(2l+1)\frac{\mathrm{d}\delta_l}{\mathrm{d}p}=\frac{1}{2\hbar}\frac{d}{dp}\{p[f(0)+f^*(0)]\}+\frac{i}{4\pi\hbar^2}\int p^2\left(f\frac{\partial f^*}{\partial p}-f^*\frac{\partial f}{\partial p}\right)\mathrm{do}.$$

Suma care se află în stînga egalității intră în expresia de sub integrală în (77.4) și prin înlocuirea în formula respectivă (și integrînd prin părți în unul din termeni) obținem

$$Z_{int}=\sum_n e^{|\varepsilon_n|/T}+\frac{1}{\pi\hbar mT}\int_0^\infty p^2e^{-p^2/mT}[f(0)+f^*(0)]\mathrm{d}p+$$

$$+\frac{i}{(2\pi\hbar)^2}\iint p^2e^{-p^2/mT}\left(f\frac{\partial f^*}{\partial p}-f^*\frac{\partial f}{\partial p}\right)\mathrm{d}p\,\mathrm{do}. \tag{77.6}$$

Dacă în cîmpul $U_{12}(r)$ există nivele discrete, atunci la temperaturi suficient de joase dependența de temperatură a lui $B(T)$ va fi determinată în principal de termenul exponențial, crescător cu scăderea lui T a sumei după nivelele discrete. Nivelele discrete pot, totuși, să lipsească în întregime; atunci coeficientul virial va depinde de temperatură după o lege de putere (dacă considerăm că pentru $p\to0$ amplitudinea de împrăștiere tinde spre o limită constantă, atunci găsim ușor că pentru temperaturi suficient de joase, B va fi determinat în principal de B_{sch}).

Observăm că în cazul interacției slabe, cînd ciocnirea între particule poate fi descrisă în aproximația Born, amplitudinea de împrăștiere este mică și al treilea termen în (77.6), pătratic în amplitudine, poate fi omis. Cînd interacția este slabă, stările legate lipsesc și, prin urmare, lipsește și primul termen în (77.6). Folosind expresia cunoscută pentru amplitudinea de împrăștiere $f(0)$ în aproximația Born, care este proporțională cu integrala $\int U_{12}r^2\,\mathrm{d}r$, ne convingem ușor că expresia pentru F coincide exact cu formula (32.3) (fără termenul pătratic), așa cum trebuie să fie în acest caz.

[1] Vezi vol. III, § 123. Secțiunea de împrăștiere în elementul de unghi solid do este $|f(0)|^2$ do

Problemă

Să se determine, în aproximația cvasiclasică, corecția cuantică (de ordinul $\hbar^2$) la coeficientul virial $B(T)$ al unui gaz monoatomic.

Soluție. Corecția la energia liberă clasică este dată de formula (33.15). Luînd în considerare că în cazul dat are loc numai interacția binară a atomilor și că U_{12} este funcție numai de distanța între atomi, găsim

$$B_{cuant}=\frac{\pi\hbar^2}{6mT^3}\int_0^\infty\left(\frac{dU_{12}}{dr}\right)^2 e^{-U_{12}/T}r^2\,dr.$$

Această expresie este termenul corectiv la expresia clasică dată de formula (74.5). Observăm că $B_{cuant}>0$.

§ 78. Mărimile termodinamice ale plasmei clasice

Metoda de calcul a mărimilor termodinamice a unui gaz neideal dezvoltată în § 75 nu este aplicabilă gazului format din particule încărcate electric, care interacționează după legea lui Coulomb, deoarece în acest caz integralele care intră în formulele respective diverg. Din acest motiv, un astfel de gaz necesită un studiu separat.

Să examinăm un gaz complet ionizat (plasma). Sarcinile particulelor sale vor fi notate cu z_ae, unde indicele a se referă la diferitele tipuri de ioni (e este sarcina elementară, z_a numere întregi pozitive sau negative). Fie mai departe n_{a0} numărul ionilor de tipul a în unitatea de volum a gazului. Se înțelege că gazul în întregime este neutru electric, adică

$$\sum_a z_a n_{a0}=0. \tag{78.1}$$

Vom considera că gazul se abate puțin de la gazul ideal. Pentru aceasta este necesar ca, în orice caz, energia medie a interacției coulombiene a doi ioni [$\sim(ze)^2/r$, unde $r\sim n^{-1/3}$ este distanța medie dintre ioni] să fie mică în comparație cu energia cinetică medie a ionilor ($\sim T$). Astfel, trebuie să avem $(ze)^2n^{1/3}\ll T$ sau

$$n\ll\left(\frac{T}{z^2e^2}\right)^3. \tag{78.2}$$

Avînd în vedere neutralitatea electrică a plasmei, valoarea medie a energiei de interacție coulombiene a particulelor sale — dacă toate ar fi distribuite uniform în spațiu independent una de alta — ar tinde către zero. De aceea, primele corecții la mărimile termodinamice ale plasmei (în comparație cu valorile lor în gazul ideal) apar numai prin luarea în considerație a corelațiilor între pozițiile diferitelor particule. Pentru a ne aminti de natura lor, vom numi aceste corecții, *corecții de corelație*.

Să începem cu corecțiile E_{cor} la energia plasmei. După cum se știe din electrostatică, energia interacției electrostatice a unui sistem de particule încărcate poate fi scrisă sub forma semisumei produsului sarcinilor cu poten-

țialul cîmpului, creat în punctul unde se găsesc acestea de către celelalte sarcini ale sistemului. În cazul de față avem

$$E_{cor} = V \cdot \frac{1}{2} \sum_a e z_a n_{a0} \varphi_a \tag{78.3}$$

unde φ_a este potențialul cîmpului care acționează asupra ionului de tip a din partea restului sarcinilor. Pentru calculul acestor potențiale vom proceda în felul următor[1].

Fiecare ion creează un anumit *nor ionic* neuniform încărcat (în medie, sferic simetric). Cu alte cuvinte, dacă se alege unul, oarecare, dintre ionii gazului și se examinează densitatea distribuției de sarcină a celorlalți ioni în raport cu acesta, atunci această densitate depinde numai de distanța r de la centru. Să notăm cu n_a densitatea distribuției ionilor (de tipul a) în acest nor ionic. Energia potențială a fiecărui ion de tip a în cîmpul electric din jurul ionului dat este $z_0 e\varphi$, unde φ este potențialul acestui cîmp. De aceea, conform formulei Boltzmann (38.6), avem

$$n_a = n_{a0} \exp\left(-\frac{z_a e\varphi}{T}\right). \tag{78.4}$$

Coeficientul constant a fost luat egal cu n_{a0}, astfel că departe de centru (unde $\varphi \to 0$) densitatea norului ionic trece în densitatea ionică medie din gaz.

Potențialul φ al cîmpului în norul ionic este legat de densitatea de sarcină din acesta (egală cu $\Sigma e z_a n_a$) prin ecuația din electrostatică a lui Poisson

$$\Delta\varphi = -\frac{e}{\varepsilon} \sum_a z_a n_a \tag{78.5}$$

ε fiind permitivitatea mediului. Formulele (78.4-5) formează împreună sistemul de ecuații a cîmpului electric *selfconsistent* al electronilor și ionilor.

Pe baza ipotezei făcute asupra valorii mici a energiei de interacție a ionilor $ez_a\varphi$ în raport cu temperatura T, formula (78.4) poate fi scrisă sub forma aproximativă

$$n_a = n_{a0} - \frac{n_{a0} e z_a}{T} \varphi. \tag{78.6}$$

Substituind această expresie în (78.5) și avînd în vedere condiția (78.1) cu privire la neutralitatea gazului ca întreg, obținem ecuația

$$\Delta\varphi - \varkappa^2 \varphi = 0 \tag{78.7}$$

unde s-a introdus notația

$$\varkappa^2 = \frac{e^2}{\varepsilon T} \sum_a n_{a0} z_a^2 \tag{78.7}$$

Mărimea $\varkappa$ are dimensiunea inversului unei lungimi.

Soluția cu simetrie sferică a ecuației (78.7) este

$$\varphi = \text{const.} \frac{e^{-\varkappa r}}{r}.$$

[1] Metoda prezentată a fost aplicată de Debye și Hückel pentru calculul mărimilor termodinamice la electroliți tari (*D. Debye, E. Hückel*, 1923).

În imediata vecinătate a sarcinii centrale, cîmpul trebuie să treacă în cîmpul coulombian pur al sarcinii date (a cărei mărime o notăm cu $z_b e$). Cu alte cuvinte, pentru r suficient de mic trebuie să avem $\varphi \approx ez_b/4\pi\varepsilon r$; din acest motiv trebuie să punem const. $=z_b e$, astfel că distribuția de potențial căutată este dată de formula

$$\varphi = ez_b \frac{e^{-\varkappa r}}{4\pi\varepsilon r}. \tag{78.9}$$

De aici se vede bine că la distanțe mari în comparație cu $1/\varkappa$ cîmpul devine foarte mic. Din această cauză lungimea $1/\varkappa$ poate fi interpretată ca dimensiunea norului ionic creat de ionul respectiv (ea se mai numește și *rază Debye*). Toate calculele făcute aici presupun că această rază este mare în comparație cu distanța medie dintre ioni [această condiție coincide, evident, cu condiția (78.2)].

Dezvoltînd potențialul (78.9) în serie pentru $\varkappa r$, mici, găsim

$$\varphi = \frac{ez_b}{4\pi\varepsilon r} - ez_b\varkappa + \ldots$$

Termenii omiși tind către zero, la $r=0$. Primul termen este chiar potențialul coulombian, creat de ionul respectiv. Al doilea termen este, evident, potențialul creat de toți ceilalți ioni ai norului în punctul unde se găsește ionul dat; aceasta este mărimea care trebuie înlocuită în formula (78.3): $\varphi_a = -ez_a\varkappa$.

Astfel obținem următoarea expresie pentru partea de corelație a energiei plasmei

$$E_{cor} = -\frac{V}{2}\varkappa e^2 \sum_a n_{a0} z_a^2 = -\frac{Ve^3}{2}\sqrt{\frac{1}{\varepsilon T}\left(\sum_a n_{a0} z_a^2\right)^{3/2}} \tag{78.10}$$

sau, introducînd numărul total de ioni de un anumit tip din gaz $N_a = n_{a0}V$, avem

$$E_{cor} = -\frac{e^3}{2}\sqrt{\frac{1}{\varepsilon TV}\left(\sum_a N_a z_a^2\right)^{3/2}}. \tag{78.11}$$

Această energie este invers proporțională cu rădăcina pătrată a temperaturii și a volumului gazului.

Integrînd relația termodinamică $\frac{E}{T^2} = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)$, putem găsi din E_{cor} corecția corespunzătoare la energia liberă

$$F = F_{id} - \frac{e^3}{3}\sqrt{\frac{1}{\varepsilon TV}\left(\sum_a N_a z_a^2\right)^{3/2}} \tag{78.12}$$

(constanta de integrare trebuie luată egală cu zero, deoarece pentru $T \to \infty$ trebuie să avem $F = F_{id}$). De aici găsim presiunea

$$P = \frac{NT}{V} - \frac{e^3}{6V^{3/2}}\sqrt{\frac{1}{\varepsilon T}\left(\sum_a N_a z_a^2\right)^{3/2}} \tag{78.13}$$

unde $N = \Sigma N_a$. Potențialul termodinamic se poate obține din F cu ajutorul teoremei micilor corecții (așa cum s-au făcut în § 74), adică să privim al doilea

termen din (78.12) ca o mică corecție la F_{id} și să exprimăm această corecție, cu precizia cerută, prin variabilele[1] P și T

$$\Phi = \Phi_{id} - \frac{2e^3}{3T}\left(\frac{P}{\varepsilon N}\right)^{1/2}\left(\sum_a N_a z_a^2\right)^{3/2} \tag{78.14}$$

§ 79. Metoda funcțiilor de corelație

Avantajul metodei Debye-Hückel, expusă în paragraful precedent, se bazează pe simplitatea și sensul său fizic direct. Pe de altă parte, inconvenientul principal constă în imposibilitatea generalizării sale pentru calculul corelațiilor următoare. Din acest motiv vom expune pe scurt o altă metodă (propusă de *N. N. Bogoliubov*, 1946), care, cu toate că este mult mai complicată, permite, în principiu, să se calculeze termenii următori ai dezvoltării mărimilor termodinamice.

Această metodă se bazează pe studiul așa-numitelor *funcții de corelație* între pozițiile simultane a mai multor particule în puncte date ale spațiului. Cea mai simplă și cea mai importantă dintre ele este funcția de corelație binară w_{ab}, proporțională cu probabilitatea de a găsi simultan două particule (ioni) în punctele date $\mathbf{r}_a$ și $\mathbf{r}_b$ (cei doi ioni a și b pot fi de același tip sau de tipuri diferite). Avînd în vedere izotropia și omogenitatea gazului, această funcție depinde numai de $r = |\mathbf{r}_b - \mathbf{r}_a|$. Vom alege coeficientul de normare în funcția w_{ab} astfel încît ea să tindă către unu cînd $r \to \infty$.

Dacă funcția w_{ab} este cunoscută, energia căutată E_{cor} poate fi obținută prin integrare conform formulei[2]

$$E_{cor} = \frac{1}{2V^2}\sum_{a,b} N_a N_b \int\int u_{ab} w_{ab}\, dV_a\, dV_b \tag{79.1}$$

unde sumarea se face pe toate tipurile de ioni, iar u_{ab} este energia interacției coulombiene a perechilor de ioni care se află la distanța r.

Conform distribuției Gibbs, funcția w_{ab} este dată de următoarea expresie

$$w_{ab} = \frac{1}{V^{N-2}}\int \exp\left\{\frac{F - F_{id} - U}{T}\right\} dV_1\, dV_2 \ldots dV_{N-2} \tag{79.2}$$

unde U este energia interacției coulombiene a tuturor ionilor, iar integrarea se face după coordonatele tuturor ionilor, cu excepția celor doi ioni fixați. Pentru calculul acestei integrale vom utiliza artificiul următor:

Diferențiem egalitatea (79.2) după vectorul de poziție ale ionului b

$$\frac{\partial w_{ab}}{\partial \mathbf{r}_b} = -\frac{w_{ab}}{T}\frac{\partial u_{ab}}{\partial \mathbf{r}_b} - \frac{1}{VT}\sum_c N_c \int \frac{\partial u_{bc}}{\partial \mathbf{r}_b} w_{abc}\, dV_c \tag{79.3}$$

[1] Pentru trecerea de la (78.11) la (78.12) nu poate fi aplicată aceeași metodă, deoarece energia (78.11) nu a fost exprimată prin variabilele sale naturale S și V.

[2] Această formulă nu este legată de caracterul coulombian al interacției dintre particule și se bazează numai pe caracterul binar al interacției.

unde sumarea în ultimul termen se referă la toate tipurile de ioni, iar w_{abc} este funcția de corelație ternară, determinată de formula

$$w_{abc}=\frac{1}{V^{N-2}}\int\exp\left\{\frac{F-F_{id}-U}{T}\right\}dV_1\,dV_2\ldots dV_{N-2}$$

analogă cu (79.2).

Presupunînd gazul suficient de rarefiat și considerînd numai termenii de primul ordin, se poate exprima funcția de corelație ternară prin corelațiile binare. Într-adevăr, neglijînd posibilitatea ca toți cei trei ioni să se găsească aproape unii de alții, avem

$$w_{abc}=w_{ab}w_{bc}w_{ac}.$$

În aceeași aproximație putem considera că și în perechile de particule acestea nu se găsesc aproape una de alta pentru ca w_{ab} să fie sensibil diferită de unitate. Introducînd abaterile mici

$$\omega_{ab}=w_{ab}-1 \tag{79.4}$$

și neglijînd puterile superioare ale acestora, putem scrie

$$w_{abc}=\omega_{ab}+\omega_{bc}+\omega_{ac}+1. \tag{79.5}$$

Înlocuind această expresie în integrala din (79.3) rămîne numai termenul cu ω_{ac}; ceilalți termeni se anulează identic, în baza izotropiei gazului. În primul termen din dreapta în (79.3) este suficient să punem $w_{ab}=1$. În acest fel,

$$\frac{\partial\omega_{ab}}{\partial\mathbf{r}_b}=-\frac{1}{T}\frac{\partial u_{ab}}{\partial\mathbf{r}_b}-\frac{1}{TV}\sum_c N_c\int\omega_{ac}\frac{\partial u_{bc}}{\partial\mathbf{r}_b}dV_c.$$

Să luăm divergența ambilor membri ai acestei egalități, ținînd cont că

$$u_{ab}=\frac{z_az_be^2}{\varepsilon r},\quad \mathbf{r}=\mathbf{r}_b-\mathbf{r}_a$$

și să folosim formula

$$\Delta\frac{1}{r}=-4\pi\delta(\mathbf{r}).$$

După aceasta, integrarea se efectuează imediat (avînd în vedere prezența funcției δ) și obținem

$$\Delta\omega_{ab}(\mathbf{r})=\frac{4\pi z_az_be^2}{\varepsilon T}\delta(\mathbf{r})+\frac{4\pi e^2z_b}{\varepsilon TV}\sum_c N_cz_c\omega_{ac}(\mathbf{r}). \tag{79.6}$$

Soluția acestui sistem de ecuații poate fi căutată sub forma

$$\omega_{ab}(\mathbf{r})=z_az_b\omega(\mathbf{r}); \tag{79.7}$$

ca rezultat sistemul se reduce la o singură ecuație

$$\Delta\omega(\mathbf{r})-\varkappa^2\omega(\mathbf{r})=\frac{4\pi e^2}{T}\delta(\mathbf{r}). \tag{79.8}$$

Această ecuație finală are aceeași formă ca și ecuația (78.7) din metoda Debye-Hückel (termenul cu funcția δ din (79.8) corespunde condiției la limită pentru $r\to0$, impusă funcției $\varphi(r)$ în (78.7)). Soluția ecuației (79.8) este

$$\omega(r)=\frac{e^2}{\varepsilon T}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}. \tag{79.9}$$

ceea ce determină funcția de corelație binară în plasmă.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru calculul energiei este suficient acum să substituim w_{ab} din (79.4) (79.7), (79.9) în (79.1). Trecînd la integrarea după coordonata relativă a celor două particule, găsim

$$E_{cor} = -\frac{V}{2}\sum_{a,b} n_a n_b \int_0^\infty \frac{z_a z_b e^2}{6r}\,\frac{z_a z_b e^2}{Tr}\,e^{-\varkappa r}\cdot 4\pi r^2\,dr$$

(primul termen din w_{ab} nu dă contribuție la energie, în baza condiției de neutralitate electrică a plasmei).

În aproximațiile următoare, calculele devin mult mai complicate. În particular, ipoteza (79.5) este acum insuficientă și trebuie introduse corelațiile ternare, care nu se pot reduce la corelațiile binare. Pentru acestea se obține o ecuație analogă cu (79.3), care conține acum corelații cuaternare, care, totuși, în aproximația dată (a doua) se reduc la cele ternare[1].

§ 80. Mărimile termodinamice ale plasmei degenerate

În teoria prezentată în § 78 s-a presupus că plasma este departe de degenerare, adică se supune statisticii Boltzmann. Să examinăm acum cazul cînd temperatura plasmei este destul de scăzută, astfel încît componenta sa electronică este deja degenerată

$$T \lesssim \frac{\hbar^2}{m}\,n^{2/3} \tag{80.1}$$

unde m este masa electronului [compară cu (57.8)]; în aceste condiții, componenta ionică — datorită masei mari a ionilor — se poate găsi încă departe de degenerare. Reamintim că condiția ca plasma degenerată să fie slab neideală se scrie sub forma

$$\frac{mz^{2/3}e^2}{\hbar^2 n^{1/3}} \ll 1 \tag{80.2}$$

[v. (57.9)]; aceasta este satisfăcută cu atît mai bine cu cît densitatea plasme este mai mare.

Pentru gazul degenerat cele mai comode variabile sînt (pe lîngă temperatura T și volumul V) potențialele chimice μ_a și nu numărul de particule N_a[2]. Corespunzător acestui fapt, vom calcula potențialul termodinamic Ω ca funcție de aceste variabile. Reamintim că potențialele chimice nu sînt toate mărimi independente; ele sînt legate unele de altele printr-o relație, care rezultă din condiția de neutralitate electrică a plasmei

$$\sum_a z_a N_a = \sum_a z_a \frac{\partial \Omega}{\partial \mu_a} = 0. \tag{80.3}$$

Să folosim formula

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \lambda}\right)_{T,\,V,\,\mu_a} = \left(\frac{\partial \widehat{H}}{\partial \lambda}\right)$$

[1] Termenii de ordin următor în mărimile termodinamice ale plasmei au fost calculați (prin altă metodă) de *A. A. Vedenov* și *A. I. Larkin*, J.E.T.F., 36, 113 (1959).

[2] Pentru definiția potențialelor chimice ale componentelor unui amestec vezi § 85.

care exprimă derivata lui Ω în raport cu un anumit parametru λ prin valoarea medie a derivatei hamiltonianului sistemului în raport cu același parametru [compară cu formulele analoge (11.4), (15.11)]. În cazul dat alegem drept parametru λ pătratul sarcinii e^2. Hamiltonianul plasmei conține e^2 sub forma unui coeficient comun în operatorul energiei coulombiene de interacție U. De aceea

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial e^2}\right)_{T,\,V,\,\mu_a} = \left(\frac{\partial\hat{H}}{\partial e^2}\right) = \frac{1}{e^2}\langle\hat{U}\rangle, \tag{80.4}$$

astfel că calculului lui Ω se reduce la calculul valorii medii $\langle\hat{U}\rangle$.

Observăm că într-o plasmă degenerată slab neideală, rolul fundamental în corecțiile la mărimile termodinamice ale gazului ideal îl joacă partea de schimb a interacției electrice a electronilor (care în cazul clasic este neesențială și care a fost total neglijată în § 78). Avînd în vedere acest lucru, vom scrie în operatorul $\hat{U}$ numai termenii care descriu interacția coulombiană a electronilor.

Calculul mărimii $\langle\hat{U}\rangle$ se face cel mai simplu în metoda celei de a doua cuantificări. Conform acestei metode (v. vol. III, §§ 64, 65), introducem sistemul funcțiilor de undă normate $\psi_{\mathbf{p}\sigma}$, care descriu stările electronilor liberi ce se mișcă în volumul V, cu impulsurile $\mathbf{p}$ și proiecțiile spinului σ ($\sigma=\pm 1/2$). Impulsul $\mathbf{p}$ ia un șir infinit de valori discrete, distanța dintre acestea tinzînd către zero cînd $V\to\infty$. Mai departe introducem operatorii $\hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}$ și $\hat{a}^+_{\mathbf{p}\sigma}$ de anihilare și creare a electronilor în stările $\psi_{\mathbf{p}\sigma}$ și cu ajutorul lor construim operatorii

$$\hat{\psi} = \sum_{\mathbf{p}\sigma} \psi_{\mathbf{p}\sigma}\,\hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}, \quad \hat{\psi}^+ = \sum_{\mathbf{p}\sigma} \psi^*_{\mathbf{p}\sigma}\,\hat{a}^+_{\mathbf{p}\sigma}. \tag{80.5}$$

Interacția coulombiană a particulelor are caracter „binar"; în metoda celei de a doua cuantificări operatorul de interacție se scrie sub forma integralei

$$\hat{U} = \frac{1}{2}\int\!\!\int \hat{\psi}^+(\mathbf{r}_1)\hat{\psi}^+(\mathbf{r}_2)\,\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}\,\hat{\psi}(\mathbf{r}_2)\hat{\psi}(\mathbf{r}_1)\,dV_1\,dV_2. \tag{80.6}$$

Medierea acestui operator se face în două etape: mai întîi se face medierea pe stările cuantice ale sistemului și apoi medierea pe distribuția statistică de echilibru în raport cu toate stările cuantice. În plasma slab neideală $\hat{U}$ joacă rolul unei mici perturbații. Să calculăm valoarea medie a acestei mărimi în prima aproximație a teoriei perturbațiilor, cu alte cuvinte în raport cu stările sistemului de particule independente, adică gazul ideal.

Medierea cuantică se reduce la calculul elementului de matrice diagonal corespunzător. După înlocuirea operatorilor $\hat{\psi}$ din (80.5), operatorul (80.6) se scrie sub forma unei sume de termeni, care conțin diferite produse de patru operatori de creare și anihilare

$$\hat{U} = \frac{1}{2}\sum \langle \mathbf{p}_1'\mathbf{p}_2' \mid U_{12} \mid \mathbf{p}_1\mathbf{p}_2\rangle\, \hat{a}^+_{\mathbf{p}_1'\sigma_1}\hat{a}^+_{\mathbf{p}_2'\sigma_2}\,\hat{a}_{\mathbf{p}_2\sigma_2}\hat{a}_{\mathbf{p}_1\sigma_1}. \tag{80.7}$$

unde sumarea se face pe toate impulsurile și proiecțiile spinului, iar $\langle \mathbf{p}_1'\mathbf{p}_2' \mid U_{12} \mid \mathbf{p}_1\mathbf{p}_2\rangle$ sînt elementele de matrice ale energiei de interacție a doi electroni $U_{12}=e^2/|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|$; deoarece interacția coulombiană nu depinde

de spini, aceste elemente de matrice descriu tranziții fără modificarea proiecțiilor spinilor electronilor, adică se pot calcula cu ajutorul funcțiilor pur orbitale

$$\psi_p = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ipr/\hbar} .$$

Din toți termenii sumei (80.7), elemente de matrice diagonale au numai cei care conțin două perechi de operatori $\hat{a}_{p\sigma}$, $\hat{a}^+_{p\sigma}$ cu aceiași indici, iar produsele $\hat{a}^+_{p\sigma}\hat{a}_{p\sigma}$ se înlocuiesc simplu cu numerele de ocupare ale stării cuantice date a electronilor[1]. Punînd $\mathbf{p}_1=\mathbf{p}_1'$, $\mathbf{p}_2=\mathbf{p}_2'$, obținem termenii

$$\frac{e^2}{2V^2} \sum_{\mathbf{p}_1 \neq \mathbf{p}_2} \sum_{\sigma_1\sigma_2} n_{\mathbf{p}_1\sigma_1} n_{\mathbf{p}_2\sigma_2} \int \frac{dV_1\, dV_2}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}, \tag{80.8}$$

iar în cazul $\mathbf{p}_1'=\mathbf{p}_2$, $\mathbf{p}_2'=\mathbf{p}_1$, $\sigma_1=\sigma_2$, termenii

$$-\frac{e^2}{2V^2} \sum_{\mathbf{p}_1 \neq \mathbf{p}_2} \sum_{\sigma} n_{\mathbf{p}_1\sigma} n_{\mathbf{p}_2\sigma} \int e^{i(\mathbf{p}_1-\mathbf{p}_2)(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)/\hbar} \frac{dV_1 dV_2}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|} \tag{80.9}$$

(semnul minus apare aici ca rezultat al permutării operatorilor $\hat{a}^+_{\mathbf{p}_2\sigma}$ și $\hat{a}_{\mathbf{p}_2\sigma}$, necesară pentru aducerea produsului $\hat{a}^+_{\mathbf{p}_2\sigma}\hat{a}^+_{\mathbf{p}_1\sigma}\hat{a}_{\mathbf{p}_2\sigma}\hat{a}_{\mathbf{p}_1\sigma}$ la forma $\hat{a}^+_{\mathbf{p}_2\sigma}\hat{a}_{\mathbf{p}_2\sigma}\hat{a}^+_{\mathbf{p}_1\sigma}\hat{a}_{\mathbf{p}_1\sigma}$; reamintim că în cazul fermionilor acești operatori anticomută).

Termenii (80.8) reprezintă simplu energia interacției coulombiene directe a electronilor, distribuiți uniform în spațiu. Așa cum s-a specificat în § 78, avînd în vedere neutralitatea electrică a plasmei, acești termeni se anulează de fapt cu termenii analogi care dau energia de interacție a celorlalte particule (ioni) între ei și cu electronii [și, din acest motiv, divergența integralei din (80.8) este neesențială]. Termenii (80.9) care conțin elementele nediagonale ale interacției coulombiene exprimă efectul de schimb căutat[2].

Avînd în vedere faptul că pentru un volum V macroscopic impulsurile electronilor parcurg practic un șir continuu de valori, putem trece de la sumarea după $\mathbf{p}_1$, $\mathbf{p}_2$ la integrala după $V^2\, d^3p_1\, d^3p_2/(2\pi\hbar)^6$ (de observat că în această situație restricția $\mathbf{p}_1 \neq \mathbf{p}_2$ este neesențială). Integrala în (80.9) este egală cu[3]

$$V \int e^{i(\mathbf{p}_1-\mathbf{p}_2)\mathbf{r}/\hbar} \frac{dV}{r} = V \frac{4\pi\hbar^3}{(\mathbf{p}_1-\mathbf{p}_2)^2}.$$

Ca rezultat, expresia (80.9) capătă forma

$$-2\pi e^2 V \sum_{\sigma} \int\int \frac{n_{\mathbf{p}_1\sigma} n_{\mathbf{p}_2\sigma}}{(\mathbf{p}_1-\mathbf{p}_2)^2} \frac{d^3p_1\, d^3p_2}{(2\pi)^6\hbar^4}.$$

---

[1] În ceea ce privește termenii cu produse de patru operatori cu aceiași indici, numărul lor este neglijabil față de numărul termenilor care au perechi de indici egali și, de aceea, ei nu trebuie luați în considerație (contribuția la Ω a acestor termeni ar conține factorul mic $1/V$).

[2] Pentru o mai bună înțelegere a termenilor (80.8) și (80.9), atragem atenția asupra faptului că în primul din ei perechile de operatori $\hat{a}_{p\sigma}$, $\hat{a}^+_{p\sigma}$ cu indici identici provin din operatorii $\hat{\psi}$ luați în unul și același punct al spațiului ($\mathbf{r}_1$ sau $\mathbf{r}_2$); în termenii (80.9) aceste perechi provin de la operatorii $\hat{\psi}$ luați în puncte diferite.

[3] Aici folosim expresia cunoscută pentru componenta Fourier complexă a potențialului coulombian

$$\int e^{i\mathbf{kr}} \frac{dV}{r} = \frac{4\pi}{k^2}$$ (vezi pag. 327)

Medierea statistică a acestei expresii se face (în aproximația examinată) cu distribuția de echilibru a gazului ideal. Avînd în vedere independența statistică a particulelor gazului ideal în diferite stări cuantice putem scrie $\langle n_{p_1\sigma} n_{p_2\sigma}\rangle = \bar{n}_{p_1\sigma}\bar{n}_{p_2\sigma}$; valoarea medie $\bar{n}_{p\sigma}$ este dată de distribuția Fermi $\bar{n}_{p\sigma} = [e^{(\varepsilon-\mu_e)/T}+1]^{-1}$ (μ_e fiind potențialul chimic al electronilor). În sfîrșit, deoarece expresia care se obține este chiar proporțională cu e^2, atunci, conform cu (80.4), ea ne dă direct corecția căutată la potențialul termodinamic al plasmei

$$\Omega_{sch} = -\frac{4\pi e^2}{\hbar^4} V \iint \frac{\bar{n}_{p_1}\bar{n}_{p_2}}{(p_1-p_2)^2} \frac{d^3p_1\, d^3p_2}{(2\pi)^6} \tag{80.10}$$

(*E. Wigner, F. Seitz*, 1934).

În cazul limită al degenerării puternice a gazului electronic ($T \ll \hbar^2 n^{2/3}/m$) distribuția $\bar{n}_p$ se reduce la funcția „treaptă" ($\bar{n}_p = 1$ pentru $p \leqslant p_F$, $\bar{n}_p = 0$ pentru $p \geqslant p_F$. Calculul integralei duce atunci la rezultatul[1]

$$\Omega_{sch} = -V\frac{e^2 p_F^4}{4\pi^3\hbar^4} = -V\frac{e^2 m^2 \mu_e^2}{\pi^3\hbar^4}. \tag{80.11}$$

Aceeași mărime, dacă potențialul chimic este exprimat prin densitatea de electroni $n_e = N_e/V$ [conform cu (57.3)] ne dă corecția la energia liberă

$$F_{sch} = -N_e \frac{3^{4/3}}{4\pi^{1/3}} e^2 n_e^{1/3}. \tag{80.12}$$

În cazul limită al gazului Boltzmann ($\mu_e < 0$, $|\mu_e| \gg T$) calculul după formula (80.10) ne dă[2]

$$\Omega_{scb} = -V\frac{e^2 m^2 T^2}{4\pi^2\hbar^4} e^{2\mu_e/T} \tag{80.13}$$

sau, exprimînd μ_e prin n_e conform cu (46.1 a),

$$F_{sch} = -V\frac{\pi e^2\hbar^2 n_e^2}{2mT}. \tag{80.14}$$

---

[1] Integrala

$$I = \iint \frac{d^3p_1\, d^3p_2}{(p_1-p_2)^2}, \qquad p_1, p_2 \leqslant p_F$$

prin substituțiile $p_1 - p_2 = q$, $(p_1+p_2)/2 = s$ se reduce la integrala $I = \iint q^{-2}\, d^3q\, d^3s$, luată pe domeniul $|s \pm q/2| \leqslant p_F$. Integrala $\int d^3s$ (la q dat) este volumul cuprins între două sfere de rază p_F, cu centrele situate la distanța q

$$\int d^3s = \frac{4\pi}{3} h^2(3p_F - h), \quad h = p_F - \frac{q}{2}.$$

Integrînd apoi după d^3q pe domeniul $0 < q < 2p_F$, obținem $I = 4\pi^2 p_F^4$.

[2] În acest caz

$$\bar{n}_{p_1}\bar{n}_{p_2} = \exp\left\{\frac{2\mu_e}{T} - \frac{p_1^2+p_2^2}{2mT}\right\} = \exp\left\{\frac{2\mu_e}{T} - \frac{4s^2+q^2}{4mT}\right\}$$

și integrarea după $d^3s\, d^3q$ se face pe tot spațiul valorilor lui s și q.

Pentru $T \sim \mu_e$ corecția de schimb $F_{sch} \sim Ve^2 n^{4/3}$, în timp ce corecția de corelație găsită în § 78 este $F_{cor} \sim Ve^3 n^{3/2} T^{1/2}$; astfel, pe baza condiției slabei abateri de la idealitate a plasmei, avem

$$\frac{F_{cor}}{F_{sch}} \sim \left(\frac{e^2 n^{1/3}}{T}\right)^{1/2} \ll 1,$$

adică corecția electronică de schimb este mărimea principală. Cu creșterea temperaturii, totuși, F_{sch} crește mai repede decît F_{cor} (pentru $T \gg \mu_e$: $F_{sch} \sim T^{-1}$, iar $F_{cor} \sim T^{-1/2}$). Astfel, există un domeniu în care ambele corecții au același ordin de mărime. În acest domeniu, totuși, degenerarea plasmei nu mai este importantă și pentru corecția de corelație putem folosi formulele clasice (78.11—14)[1].

În cele de mai sus am presupus că componenta ionică a plasmei nu numai că este nedegenerată, dar este și aproape ideală, adică energia de interacție a ionilor este mică în comparație cu energia lor termică[2]: $n^{1/3} e^2 \ll T$. Dar dacă densitatea plasmei nu este prea mare

$$\frac{me^2}{\hbar^2} \ll n^{1/3} \ll \frac{e^2 M}{\hbar^2} \qquad (80.15)$$

(M fiind masa ionului), atunci temperatura $T \sim n^{1/3} e^2$ întrece temperatura de degenerare a ionilor

$$T \sim e^2 n^{1/3} \gg \frac{\hbar^2 n^{2/3}}{M} \qquad (80.16)$$

(iar $T \ll e^4 M/\hbar^2$). În aceste condiții componenta ionică reprezintă un sistem nedegenerat, dar esențial neideal. Energia minimă de interacție a ionilor între ei și cu electronii corespunde atunci unei așezări ordonate a nucleelor, adică nucleele formează o rețea cristalină. (*A. A. Abrikosov*, 1960). Aceasta conduce la faptul că energiile de interacție coulombiană directă a diferitelor particule nu se mai compensează reciproc. În fiecare celulă a rețelei cîmpul ionilor este compensat de electronii ce se găsesc acolo. Dar energia de interacție a particulelor în limitele unei celule (ale cărei dimensiuni sînt $\sim n^{-1/3}$) este diferită de zero. După o evaluare aproximativă această energie este $\sim e^2 n^{1/3}$, iar pentru întreaga rețea (cu un număr de celule $N \sim Vn$) energia ei de legătură este

$$|E_{rețea}| \sim Ne^2 n^{1/2} \sim Ve^2 n^{4/3}. \qquad (80.17)$$

Ca ordin de mărime ea coincide cu energia de schimb a componentei electronice a plasmei degenerate. Pentru stabilitatea rețelei energia de legătură, se înțelege, trebuie să fie negativă[3].

---

[1] Problema calculului corecțiilor de corelație la un grad de degenerare arbitrar al electronilor prezintă și un interes metodic. Această problemă va fi examinată în alt volum al acestui tratat (volumul IX).

[2] În aceste evaluări vom pune pentru simplitate $z=1$ (plasma hidrogenoidă).

[3] Pentru calculul cantitativ al energiei de legătură a rețelei vezi: A. A. Abrikosov, J.E.T.F., 39, 1797 (1960).

CAPITOLUL VIII

ECHILIBRUL FAZELOR

§ 81. Condiția de echilibru al fazelor

Starea de echilibru a unui corp omogen se determină dînd doi parametri termodinamici oarecare: de exemplu, volumul V și energia E. Totuși, nu există nici un motiv să presupunem că, pentru fiecare pereche de valori ale lui V și E, echilibrul termic va corespunde la o stare omogenă a corpului. Se poate întîmpla ca, pentru un volum și energie date, corpul să nu fie omogen la echilibru termic, ci să se separe în două părți omogene în contact una cu alta, care sînt în stări diferite.

Astfel de stări ale unei substanțe, care pot exista simultan în echilibru una cu alta cînd sînt în contact, se numesc *faze* diferite ale substanței.

Să scriem condiția de echilibru a două faze. Mai întîi, pentru ca două corpuri să fie în echilibru, trebuie ca temperaturile T_1 și T_2 ale celor două faze să fie egale

$$T_1 = T_2$$

Mai departe trebuie să fie îndeplinită condiția de egalitate a presiunilor în ambele faze

$$P_1 = P_2,$$

deoarece cele două faze trebuie să exercite forțe egale și de sensuri contrare pe suprafața lor de contact.

În sfîrșit, trebuie să fie îndeplinită condiția de egalitate a potențialului chimic al celor două faze

$$\mu_1 = \mu_2,$$

care se deduce pentru cele două faze exact cum s-a făcut în § 25 pentru oricare două părți în contact ale unui corp. Dacă potențialele se exprimă ca funcții de presiune și temperatură, atunci, notînd temperaturile și presiunile egale ale celor două faze cu T și P, obținem ecuația

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) \qquad (81.1)$$

de unde rezultă că presiunea și temperatura fazelor în echilibru pot fi exprimate una în funcție de cealaltă. Astfel, două faze nu pot fi în echilibru la

temperaturi și presiuni arbitrare; cînd una din aceste mărimi este dată, cealaltă este complet determinată.

Dacă reprezentăm grafic presiunea ca funcție de temperatură, atunci punctele în care echilibrul fazelor este posibil se vor așeza pe o anumită curbă (curba de echilibru a fazelor). Punctele care se află de o parte și de alta a acestei curbe vor reprezenta stări omogene ale corpului. Mergînd de-a lungul unei linii care taie curba de echilibru trecem prin faze diferite, trecere care are loc în punctul de intersecție a celor două curbe. Observăm că dacă starea corpului variază lent, el poate uneori să rămînă omogen chiar dacă cele două faze ar fi separate complet la echilibru (astfel sînt, de exemplu, vaporii subrăciți sau lichidul supraîncălzit). Totuși astfel de stări sînt metastabile.

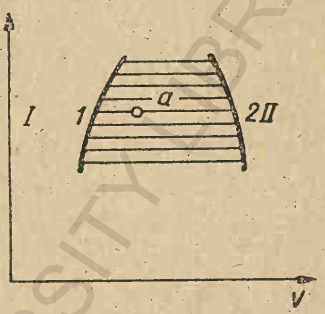


Fig. 12.

Dacă reprezentăm echilibrul fazelor cu ajutorul diagramei în care pe axele de coordonate se iau temperatura și volumul (raportat la o cantitate determinată de substanță), atunci stările în care coexistă două faze vor umple un întreg domeniu al planului și nu numai o curbă; această deosebire față de diagrama P, T este legată de faptul că volumul V, spre deosebire de presiune, este diferit în cele două faze. Ca rezultat se obține o diagramă de tipul celei reprezentate în fig. 12. Punctele din domeniile I și II situate de ambele părți ale regiunii haşurate corespund primei și celei de a doua faze omogene. Domeniul haşurat reprezintă stările în care ambele faze se găsesc în echilibru una cu alta: într-un punct oarecare a se află în echilibru faza I și II cu volumele specifice, determinate de abscisele punctelor 1 și 2, aflate pe dreapta orizontală, care trece prin punctul a. Folosind direct bilanțul conservării cantității de substanță, este ușor de văzut că cele două faze I și II sînt invers proporționale cu segmentele $a1$ și $a2$ (așa-numita *regulă a levierului*).

Analog condițiilor de echilibru a două faze, echilibrul a trei faze ale aceleiași substanțe se determină prin egalitățile

$$P_1=P_2=P_3,\quad T_1=T_2=T_3,\quad \mu_1=\mu_2=\mu_3. \tag{81.2}$$

Dacă notăm din nou valorile comune ale presiunii și temperaturii celor trei faze prin P și T, obținem condiția

$$\mu_1(P, T)=\mu_2(P, T)=\mu_3(P, T). \tag{81.3}$$

Acestea sînt două ecuații cu două necunoscute, P și T; ele au ca soluție valori bine determinate ale lui P și T. Stările în care coexistă simultan cele trei faze (așa-numitele *puncte triple*), pe diagrama P, T se reprezintă prin puncte izolate, care sînt puncte de intersecție ale curbelor de echilibru a cîte două dintre cele trei faze (fig. 13; domeniile I, II, III sînt domeniile celor trei faze omogene). Echilibrul a mai mult de trei faze ale uneia și aceleiași substanțe, evident, este imposibil.

Pe diagrama T, V vecinătatea punctului triplu are forma reprezentată în fig. 14, unde regiunile haşurate sînt domeniile de echilibru ale fazelor luate cîte două; volumele specifice ale celor trei faze, care se află în echilibru în

punctul triplu (la temperatura T_{tr}), se determină prin abscisele punctelor 1, 2, 3.

Tranziția dintr-o fază în alta este însoțită de emisia sau absorbția unei anumite cantități de căldură (*căldura de tranziție* sau *căldura latentă de tranziție*). Conform cu condițiile de echilibru, o astfel de tranziție are loc la presiune și temperatură constante. Dar într-un proces care are loc la presiune

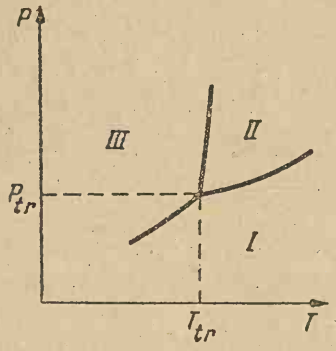


Fig. 13.

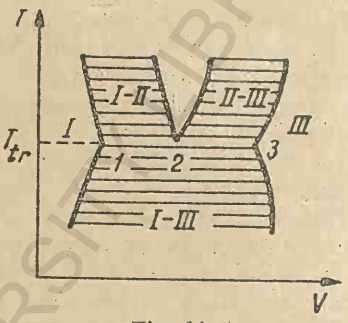


Fig. 14.

constantă, cantitatea de căldură absorbită (sau emisă) de corp este egală cu variația funcției termice a acestuia. De aceea, căldura de tranziție raportată la o moleculă este

$$q = w_2 - w_1 \qquad (81.4)$$

unde w_1 și w_2 sînt funcțiile termice ale celor două faze, raportate la o moleculă. Mărimea q este pozitivă dacă în tranziția din prima în a doua fază se absoarbe căldură și negativă dacă în tranziție se eliberează căldură.

Deoarece μ (pentru un corp format dintr-o substanță unică) este potențialul termodinamic pe moleculă, putem scrie: $\mu = \varepsilon - Ts + Pv$ (ε, s, v fiind respectiv energia, entropia și volumul molecular). De aceea, condiția $\mu_1 = \mu_2$ dă

$$(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) - T(s_2 - s_1) + P(v_2 - v_1) = (w_2 - w_1) - T(s_2 - s_1) = 0$$

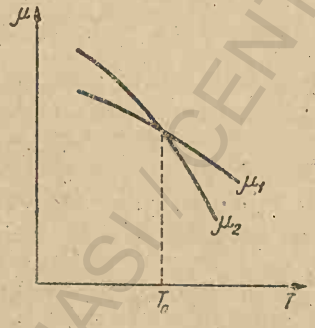


Fig. 15.

unde T și P sînt temperatura și presiunea comună. De aici obținem

$$q = T(s_2 - s_1). \qquad (81.5)$$

Observăm că această formulă rezultă direct din faptul că $q = \int T\,ds$, iar temperatura este constantă (această formulă este aplicabilă în acest caz deoarece tranziția are loc reversibil — ambele faze rămîn în echilibru în timpul tranziției).

În figura 15 cele două curbe reprezintă variația potențialelor chimice a două faze ca funcție de temperatură (la presiune dată). Punctul de intersecție a celor două curbe determină temperatura T_0 la care (presiunea fiind dată) ambele faze se găsesc în echilibru una cu alta. Pentru toate celelalte temperaturi poate exista fie o fază, fie cealaltă fază. Se vede ușor că la temperaturi mai mici decît T_0 există (adică este stabilă) prima fază, iar la tem-

peraturi mai mari decît T_0 există a doua fază. Aceasta rezultă din faptul că sînt stabile acele stări pentru care μ este mai mic (deoarece potențialul termodinamic tinde către un minim la T și P date). Pe de altă parte, în punctul de intersecție a celor două curbe, valoarea derivatei $\partial\mu_1/\partial T$ este mai mare decît valoarea derivatei $\partial\mu_2/\partial T$, adică entropia primei faze $s_1=-\partial\mu_1/\partial T$ este mai mică decît entropia celei de a doua faze $s_2=\partial\mu_2/\partial T$. De aceea, căldura de tranziție $q=T(s_2-s_1)$ este pozitivă. Astfel, ajungem la concluzia că atunci cînd corpul trece dintr-o fază în alta, prin creșterea temperaturii, se absoarbe căldura. Acest rezultat ar fi putut fi obținut și din principiul lui Le Chatelier.

Probleme

1. Să se determine dependența presiunii de temperatură a vaporilor saturanți ai unui corp solid (vaporii sînt considerați ca un gaz ideal; capacitățile calorice ale gazului și solidului sînt considerate constante).

Soluție. Potențialul chimic al vaporilor se determină cu formula (43.3), iar cel al corpului solid cu formula (65.6) (avînd în vedere faptul că presiunea vaporilor saturanți ai solidului este relativ mică, mărimea PV poate fi neglijată și considerăm $\Phi=F$). Egalînd cele două expresii, găsim

$$P=\text{const.}\ T^{(c_{p_2}-c_1)}\ e^{(\varepsilon_{01}-\varepsilon_{02})/T}$$

unde indicele 1 se referă la corpul solid, iar 2 la vapori.

În aceeași aproximație funcția termică a solidului poate fi considerată egală cu energia acestuia; căldura de tranziție (*căldura de sublimare*) $q=w_2-w_1$ este

$$q=(c_{p2}-c_1)T+(\varepsilon_{02}-\varepsilon_{01}).$$

În particular, căldura de tranziție la $T=0$ este $q_0=\varepsilon_{02}-\varepsilon_{01}$, astfel că putem scrie $P=\text{const.}\ T^{(c_{p_2}-c_1)}\ e^{-q_0/T}$.

2. Să se determine viteza de evaporare a unui corp solid în vid.

Soluție. Viteza de evaporare în vid se definește ca numărul de particule care părăsesc unitatea de suprafață a corpului în unitatea de timp. Să examinăm un corp care se află în echilibru cu vaporii săi saturanți. Atunci numărul de particule care părăsesc suprafața corpului este egal cu numărul de particule care cad în același interval de timp pe această suprafață și se „lipesc" pe ea, adică este egal cu

$$\frac{P_0}{\sqrt{2\pi mT}}(1-R)$$

unde $P_0=P_0(T)$ este presiunea vaporilor saturanți, iar R este un coeficient mediu de reflexie a particulelor gazului care se ciocnesc cu suprafața corpului [v. (39.2)]. Dacă P_0 nu este prea mare, atunci numărul de particule care părăsesc suprafața corpului nu depinde de faptul dacă în afara corpului sînt sau nu vapori, astfel că expresia de mai sus determină viteza de evaporare în vid.

§ 82. Formula Clapeyron-Clausius

Să derivăm în raport cu temperatura ambii membri ai condiției de echilibru

$$\mu_1(P, T)=\mu_2(P, T).$$

Pentru aceasta trebuie să ținem cont de faptul că presiunea P nu este o variabilă independentă, ci depinde de temperatură așa cum rezultă din aceeași ecuație. De aceea, vom scrie

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial T}+\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\frac{dP}{dT}=\frac{\partial \mu_2}{\partial T}+\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\frac{dP}{dT};$$

cum însă $(\partial \mu/\partial T)_P=-s$, $(\partial \mu/\partial P)_T=v$ [v. (24.12)], obținem

$$\frac{dP}{dT}=\frac{s_1-s_2}{v_1-v_2} \tag{82.1}$$

unde s_1, v_1 și s_2, v_2 sînt entropiile și volumele moleculare ale celor două faze.

În această formulă diferența s_1-s_2 este bine să fie exprimată prin căldura de tranziție dintr-o fază în alta. Înlocuind $q=T(s_2-s_1)$, obținem *formula Clapeyron-Clausius*

$$\frac{dP}{dT}=\frac{q}{T(v_2-v_1)}. \tag{82.2}$$

Ea determină variația presiunii cu temperatura a celor două faze aflate în echilibru sau, cu alte cuvinte, variația presiunii cu temperatura de-a lungul curbei de echilibru a fazelor. Aceeași formulă, scrisă sub forma

$$\frac{dT}{dP}=\frac{T(v_2-v_1)}{q}$$

determină variația temperaturii de tranziție de la o fază la alta (de exemplu, punctele de îngheț sau fierbere) cu presiunea. Deoarece volumul molecular al gazului este întotdeauna mai mare decît al lichidului, iar la transformarea lichidului în vapori se absoarbe căldură, temperatura de fierbere crește cu creșterea presiunii ($dT/dP>0$). Cu creșterea presiunii, temperatura de înghețare poate să crească sau să descrească după cum la topire volumul crește sau scade[1].

Toate aceste consecințe ale formulei (82.2) sînt în acord perfect cu principiul lui Le Chatelier. Să examinăm, de exemplu, lichidul care se află în echilibru cu vaporii săi saturanți. Dacă creștem presiunea, atunci temperatura de fierbere trebuie să crească, urmarea fiind că o anumită cantitate de vapori trece în lichid, ceea ce duce la rîndul său la micșorarea presiunii, adică sistemul acționează așa fel încît se opune efectului care l-a scos din echilibru.

Să examinăm cazul special al formulei (82.2) cînd avem de-a face cu echilibrul unui solid sau al unui lichid cu vaporii săi. Formula (82.2) determină atunci variația presiunii vaporilor saturanți cu temperatura.

Volumul gazului este de obicei mult mai mare decît cel al corpului condensat, care conține același număr de particule. Din acest motiv, în formula (82.2) putem neglija volumul v_1 în raport cu volumul v_2 (considerăm că gazul este faza a doua), adică luăm $dP/dT=q/Tv_2$. Considerînd vaporii ca un gaz ideal, exprimăm volumul acestora prin presiune și temperatură conform formulei $v_2=T/P$; atunci $dP/dT=qP/T^2$ sau

$$\frac{d\ln P}{dT}=\frac{q}{T^2}. \tag{82.3}$$

[1] Excepție face izotopul heliului lichid, He^3, pentru care, într-un interval determinat de temperaturi, căldura de tranziție este negativă.

Observăm că în domeniul de temperaturi în care căldura de tranziție poate fi considerată constantă, presiunea vaporilor saturanți variază cu temperatura după o lege exponențială $\sim\exp(-q/T)$.

Probleme

1. Să se determine capacitatea calorică a vaporilor de-a lungul curbei de echilibru a lichidului cu vaporii săi saturanți (adică pentru procesul în care lichidul se găsește tot timpul în echilibru cu vaporii săi saturanți). Vaporii sînt considerați un gaz perfect.

Soluție. Capacitatea calorică căutată, h, este

$$h=T\frac{ds}{dT}$$

unde ds/dT este derivata de-a lungul curbei de echilibru, adică

$$h=T\frac{ds}{dT}=T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P+T\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T\frac{dP}{dT}=c_p-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\frac{dP}{dT}.$$

Înlocuind aici dP/dT din (82.3) și punînd $v=T/P$, găsim

$$h=c_p-\frac{q}{T}.$$

La temperaturi joase, h este negativ; cu alte cuvinte, dacă se extrage căldura astfel încît tot timpul vaporii să fie în echilibru cu lichidul, temperatura va crește.

2. Să se determine variația volumului vaporilor cu temperatura pentru un proces în care vaporii sînt tot timpul în echilibru cu lichidul (adică de-a lungul curbei de echilibru a lichidului cu vaporii săi).

Soluție. Trebuie să calculăm dv/dT de-a lungul curbei de echilibru

$$\frac{dv}{dT}=\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P+\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T\frac{dP}{dT}.$$

Înlocuind (82.3) și $v=T/P$, găsim

$$\frac{dv}{dT}=\frac{1}{P}\left(1-\frac{q}{T}\right)$$

La temperaturi joase $dv/dT<0$, adică în procesul examinat, volumul vaporilor se micșorează cu creșterea temperaturii.

§ 83. Punctul critic

Curba de echilibru a fazelor (în planul P, T) se poate termina într-un anumit punct (fig. 16); un astfel de punct se numește *critic*, iar temperatura și presiunea corespunzătoare *temperatură critică* și *presiune critică*. Pentru temperaturi superioare lui T_{cr} și pentru presiuni mai mari decît P_{cr} nu există faze diferite și corpul este întotdeauna omogen. Se poate spune că în punctul critic dispare diferența dintre cele două faze. Noțiunea de punct critic a fost introdusă pentru prima dată de către *D. I. Mendeleev* (1860).

În coordonate T, V diagrama de echilibru în prezența punctului critic arată ca în fig. 17. Pe măsura apropierii temperaturii de valoarea sa critică, volumele specifice ale celor două faze — care se află în echilibru — se apropie

și în punctul critic (K pe fig. 17) ele coincid. O formă analogă o are diagrama în coordonate P, V. În prezența punctului critic, între două stări oarecare ale substanței poate avea loc o trecere continuă, în care în nici un moment de timp nu se produce separarea în două faze și pentru aceasta putem modifica

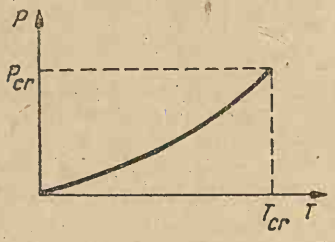


Fig. 16.

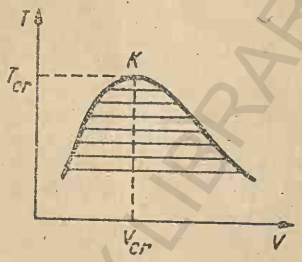


Fig. 17.

starea de-a lungul unei curbe oarecare ocolind punctul critic fără a trece peste curba de echilibru. Astfel, în prezența punctului critic însăși noțiunea de faze diferite devine, într-un anumit sens, convențională și nu este posibil în orice caz să spunem care stări corespund unei faze și care stări celeilalte faze. Riguros vorbind, putem spune că există două faze numai atunci cînd ele pot exista simultan în contact mutual, adică în punctele care se află pe curba de echilibru.

Este clar că punctul critic poate exista numai pentru acele faze a căror diferență este de natură pur cantitativă. Astfel sînt, de exemplu, fazele lichidă și gazoasă, care se deosebesc una de alta numai prin rolul mai mare sau mai mic pe care îl joacă interacțiile între molecule.

Astfel de faze cum ar fi lichidul și solidul (cristalin) sau diferitele modificări cristaline ale aceleași substanțe se deosebesc calitativ una de alta, deoarece simetria lor internă este diferită. Este clar că despre fiecare proprietate (element) de simetrie se poate spune numai că el există, sau că el nu există; proprietatea de simetrie poate apare sau dispare brusc și nu continuu. În fiecare stare corpul poate avea fie o simetrie, fie alta și, de aceea, în fiecare caz putem spune la care din cele două faze se referă aceasta. Ca urmare, pentru astfel de faze nu poate exista punct critic și curba de echilibru trebuie fie să meargă la infinit, fie să se termine la intersecția cu curba de echilibru a altor faze.

Punctele obișnuite ale tranzițiilor de fază nu corespund nici unei singularități matematice a mărimilor termodinamice ale sistemului. Într-adevăr, fiecare fază poate exista (deși ca fază metastabilă) și de cealaltă parte a punctului de tranziție, inegalitățile termodinamice în acest punct nefiind încălcate. În punctul de tranziție potențialele chimice ale ambelor faze sînt egale: $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$; pentru fiecare din funcțiile $\mu_1(P, T)$ și $\mu_2(P, T)$ acest punct nu are nimic special[1].

[1] Trebuie, totuși, observat că aceste afirmații sînt, într-o anumită măsură, convenționale, ca urmare a nedeterminării noțiunii de potențial chimic $\mu(P, T)$ în domeniul metastabil. Starea metastabilă corespunde unui echilibru incomplet, cu un anumit timp de relaxare, care este determinată de procesele de formare a germenilor noii faze (v. § 162). De aceea, funcțiile termodinamice în această stare pot fi determinate numai dacă se neglijează aceste procese și, în nici un caz, ele nu pot fi privite ca fiind continuarea analitică a funcțiilor din domeniul de stabilitate care corespunde stărilor de echilibru complet ale sistemului.

Să reprezentăm în planul P, V o *izotermă* oarecare a lichidului și gazului, adică curba dependenței lui P de V într-un proces de destindere izotermă, a unui corp omogen (*abc* și *def* pe fig. 18). Conform inegalității termodinamice $(\partial P/\partial V)_T < 0$, presiunea P este funcție descrescătoare de V. O astfel de pantă a izotermelor trebuie să se păstreze și pe o anumită distanță după ce acestea întîlnesc curba de echilibru a lichidului și gazului (punctele *b* și *e*); segmentele *bc* și *ed* ale izotermelor corespund unui lichid supraîncălzit și unor vapori subrăciți, ambele faze fiind aici metastabile, însă inegalitățile termodinamice continuă să fie respectate (unei variații izoterme de echilibru complet al stării între punctele *b* și *e* îi corespunde evident segmentul de dreaptă orizontal *be*, unde are loc separarea a două faze). Dacă se consideră că punctele *b* și *e* au aceeași ordonată P, atunci este clar că cele două porțiuni ale izotermelor nu pot trece în mod continuu una în alta și între ele trebuie să existe o discontinuitate. Izotermele se termină în punctele (*c* și *d*) în care inegalitățile termodinamice nu mai sînt respectate, adică acolo unde

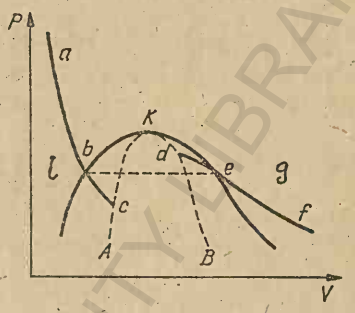


Fig. 18.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0. \qquad (83.1)$$

Construind locul geometric al punctelor unde se termină izotermele lichidului și gazului, obținem curba AKB, pe care nu mai sînt respectate inegalitățile termodinamice referitoare la un corp omogen; această curbă limitează domeniul pentru care în nici un caz corpul nu mai poate exista ca sistem omogen. Domeniul cuprins între această curbă și curba de echilibru a fazelor corespunde lichidului supraîncălzit sau vaporilor subrăciți[1]. Este evident că în punctul critic cele două curbe trebuie să fie tangente. În ceea ce privește punctele de pe curba AKB, numai unul corespunde unei stări care există în realitate pentru un corp omogen și anume punctul critic K, în care această curbă atinge domeniul stărilor omogene stabile.

Este util să indicăm în ce mod relația (38.1), valabilă în punctul critic, poate fi obținută din următoarele considerații simple. În apropierea punctului critic, volumele specifice ale lichidului și vaporilor sînt aproximativ egale. Notînd aceste volume cu V și $V+\delta V$, putem scrie condiția de egalitate a presiunilor în cele două faze sub forma

$$P(V, T) = P(V+\delta V, T). \qquad (83.2)$$

Dezvoltînd membrul drept al acestei egalități după puterile lui δV și împărțind apoi prin δV (care este considerat mic, dar finit), găsim

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \frac{\delta V}{2}\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T + \ldots = 0. \qquad (83.3)$$

[1] Segmentele de izotermă care corespund lichidului supraîncălzit (*bc* pe fig. 18) pot fi considerate ca situîndu-se parțial sub axa absciselor. Cu alte cuvinte, lichidul supraîncălzit poate avea presiune negativă; un astfel de lichid acționează asupra suprafeței înconjurătoare cu o forță îndreptată spre interiorul lichidului. Astfel, presiunea nu este o mărime obligatoriu pozitivă și în natură pot exista — deși numai ca stări metastabile — de asemenea și stări ale corpurilor cu valori negative ale presiunii (despre aceasta s-a vorbit deja în § 12).

De aici se vede că atunci cînd δV tinde către zero, adică în punctul critic, $(\partial P/\partial V)_T$ trebuie în orice caz să tindă către zero.

Spre deosebire de punctele obișnuite de echilibru al fazelor, punctul critic este — în sens matematic — un punct singular pentru funcțiile termodinamice ale unui sistem (același lucru este valabil pentru întreaga curbă AKB, care mărginește domeniile de existență a stărilor omogene ale corpului). Caracterul acestei singularități și comportări a substanței în apropierea punctelor critice va fi examinat în § 153.

§ 84. Legea stărilor corespondente

Ecuația de interpolare van der Waals

$$P=\frac{NT}{V-Nb}-\frac{N^2a}{V^2} \tag{84.1}$$

se află în concordanță calitativă cu proprietățile tranziției dintre lichid și gaz descrise mai sus.

Izotermele determinate de această ecuație sînt reprezentate în fig. 19. Curbele care se află deasupra punctului critic K reprezintă funcții monoton descrescătoare $P(V)$ pentru $T>T_{cr}$. Izoterma care trece prin punctul critic are acolo o inflexiune. Pentru temperaturi $T<T_{cr}$ fiecare izotermă are un minim și un maxim, între care se află o porțiune de curbă pentru care $(\partial P/\partial V)_T>0$; aceste porțiuni de curbă (arătate punctat pe fig. 19) nu corespund nici unei stări reale care ar putea exista în natură pentru un corp omogen.

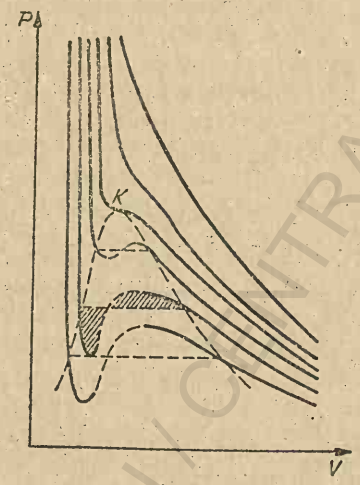


Fig. 19.

Așa cum s-a explicat în paragraful precedent, tranziției de echilibru a lichidului în gaz îi corespunde segmentul de dreaptă orizontal care intersectează izoterma. Înălțimea la care trebuie dus acest segment se determină din condiția de echilibru a fazelor $\mu_1=\mu_2$, pe care o scriem sub forma

$$\int_1^2 \mathrm{d}\mu=0$$

unde integrala se ia pe drumul tranziției care leagă o stare din prima fază cu o stare din a doua fază. Integrînd de-a lungul izotermei, avem

$$\mathrm{d}\mu=v\,\mathrm{d}P$$

astfel că

$$\int_1^2 V\,\mathrm{d}P=0. \tag{84.2}$$

Geometric, această condiție exprimă egalitatea ariilor haşurate de pe fig. 19 pentru una din izoterme (*regula lui Maxwell*).

Valorile critice ale temperaturii, presiunii și volumului pot fi exprimate prin parametrii a și b care intră în ecuația van der Waals. Pentru aceasta diferențiem ecuația (84.1) și scriem ecuațiile

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

care determină punctul de inflexiune pe izotermă. Împreună cu ecuația (84.1) aceste ecuații ne dau

$$T_{cr} = \frac{8}{27}\frac{a}{b}, \quad V_{cr} = 3Nb, \quad P_{cr} = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2} \tag{84.3}$$

Introducem acum mărimile reduse temperatura, presiunea și volumul prin relațiile

$$T' = \frac{T}{T_{cr}}, \quad P' = \frac{P}{P_{cr}}, \quad V' = \frac{V}{V_{cr}}. \tag{84.4}$$

Exprimată prin aceste mărimi, ecuația van der Waals capătă forma

$$\left(P' + \frac{3}{V'^2}\right)(3V' - 1) = 8T'. \tag{84.5}$$

În această ecuație intră numai mărimile V', P' și T' și nu intră nici un alt parametru caracteristic unei substanțe date. Din acest motiv, ecuația (84.5) este ecuația de stare pentru toate corpurile la care se poate aplica ecuația van der Waals. Stările a două corpuri, în care ele au aceleași valori ale parametrilor T', P', V', se numesc *stări corespondente* (stările critice ale tuturor corpurilor, evident, sînt corespondente). Din (84.5) rezultă că dacă două corpuri au două dintre cele trei mărimi T', V', P' egale, atunci și a treia mărime va fi aceeași, adică corpurile se găsesc în stări corespondente (*legea stărilor corespondente*).

Izotermele „reduse" $P' = P'(V')$, determinate de ecuația (84.5), sînt aceleași pentru toate corpurile. Sînt aceleași, prin urmare, și pozițiile segmentelor de dreaptă orizontale care determină punctele de tranziție lichid-gaz. Putem conchide astfel că la temperaturi reduse identice, toate substanțele trebuie să aibă: 1) presiuni reduse ale vaporilor saturanți identice, 2) volume specifice reduse ale vaporilor saturanți identice, 3) volume specifice reduse identice ale lichidului care se află în echilibru cu vaporii saturanți.

Legea stărilor corespondente poate fi aplicată și la căldura de tranziție din starea lichidă în cea gazoasă. Rolul „căldurii reduse de evaporare" trebuie să-l joace mărimea fără dimensiuni q/T_{cr}.
Astfel putem scrie[1]

$$\frac{q}{T_{cr}} = f\left(\frac{T}{T_{cr}}\right). \tag{84.6}$$

În încheiere, observăm că legea stărilor corespondente nu este specifică ecuației van der Waals. Parametrii ce caracterizează o substanță dată dispar cînd se trece la mărimi reduse în orice ecuație de stare care conține în total doi parametri. Legea stărilor corespondente, înțeleasă ca o lege generală, nu este legată de forma concretă a ecuației de stare și, în acest sens, este mai exactă decît ecuația van de Waals. Totuși aplicabilitatea ei, în general vorbind, este mai restrînsă.

[1] Pentru temperaturi mult mai mici decît temperatura critică, raportul q/T_{cr} este egal cu aproximativ 10 (q fiind căldura molară de evaporare).

CAPITOLUL IX

SOLUȚII

§ 85. Sisteme compuse din particule diferite

Pînă aici ne-am limitat la studiul corpurilor formate din același tip de particule. Trecem acum la studiul sistemelor care sînt compuse din particule diferite. Acestea sînt diversele amestecuri a mai multor substanțe; dacă una din substanțe în amestec este în cantitate mult mai mare decît celelalte, atunci un astfel de amestec se numește *soluție* a celorlalte substanțe în cea care domină (solventul).

Numărul substanțelor ale căror cantități pot fi date arbitrar într-o stare de echilibru complet se numește număr de *componente independente*. Toate mărimile termodinamice ale sistemului în stare de echilibru total sînt complet determinate, de exemplu, dîndu-se temperatura, presiunea și numărul componentelor independente. Numărul componentelor independente poate să nu coincidă cu numărul total al diferitelor substanțe din sistem dacă între acestea pot avea loc reacții chimice: dacă un astfel de sistem se află într-o stare de echilibru incomplet, atunci pentru determinarea mărimilor sale termodinamice este necesar, în general, să fie date cantitățile tuturor substanțelor care intră în acesta.

Este ușor de generalizat rezultatele din § 24 la corpuri compuse din substanțe diferite. Mai întîi observăm că toate mărimile termodinamice trebuie să fie funcții omogene de gradul întîi în raport cu toate variabilele aditive — numerele de diferite particule și volumul.

Mai departe, în locul noțiunii de un singur potențial chimic al corpului — ca derivata unuia, oarecare, dintre potențialele sale termodinamice în raport cu numărul de particule (§ 24) — apar potențialele chimice μ_i ale fiecăreia dintre componentele amestecului — derivatele potențialului termodinamic în raport cu numărul de particule N_i al acestor componente. În mod corespunzător în toate formulele (24.5), (24.7—9) în locul termenului $\mu\, dN$ trebuie să scriem acum suma $\Sigma \mu_i\, dN_i$.

Astfel, expresia pentru diferențiala $d\Phi$ se scrie sub forma

$$d\Phi = -S\, dT + V\, dP + \sum_i \mu_i\, dN_i,$$

iar potențialele chimice sînt

$$\mu_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_i}\right)_{P,\ T}. \tag{85.1}$$

În acest fel, potențialele chimice se exprimă în funcție de presiune, temperatură și *concentrații*, adică de raportul numărului de particule ale diferitelor substanțe. Ultimele pot intra în μ_i numai sub forma rapoartelor, astfel că, deoarece Φ este funcție omogenă de gradul întîi în raport cu N_i, potențialele chimice trebuie să fie funcții omogene de ordinul zero în raport cu aceste variabile.

Din faptul că Φ este funcție omogenă de gradul întîi în raport cu N_i, conform teoremei lui Euler rezultă că

$$\Phi = \sum_i N_i \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = \sum_i \mu_i N_i, \tag{85.2}$$

ceea ce constituie generalizarea formulei $\Phi = N\mu$.

Pentru potențialul Ω vom avea acum

$$\Omega = F - \Sigma \mu_i N_i$$

și de aici obținem din nou formula $\Omega = -PV$. Această formulă își pierde valabilitatea doar în cazul în care corpul se află într-un cîmp extern, cînd presiunea în diferitele părți ale lui este diferită.

De asemenea, se pot generaliza direct și rezultatele din § 25; condiția de echilibru a sistemului în cîmp extern cere ca, în afară de temperatură, și potențialele chimice ale fiecărei componente să fie constante în întreg sistemul

$$\mu_i = \text{const}. \tag{85.3}$$

În sfîrșit, distribuția Gibbs pentru un sistem compus din mai multe tipuri de particule capătă forma

$$w_{nN_1N_2\ldots} = \exp\left\{\frac{\Omega + \Sigma \mu_i N_i - E_{nN_1N_2\ldots}}{T}\right\}, \tag{85.4}$$

ceea ce constituie generalizarea naturală a formulei (35.2).

§ 86. Regula fazelor

Să considerăm acum un sistem compus din substanțe diferite și prezentîndu-se sub forma a r faze în contact (fiecare fază conține, în general, toate substanțele).

Fie n numărul de componente independente din sistem. În acest caz, fiecare fază este caracterizată prin presiune, temperatură și n potențiale chimice. Știm deja din § 81 că condiția de echilibru a fazelor care constau din aceleași particule este egalitatea temperaturii, presiunii și potențialelor chimice. Evident că în cazul general al mai multor componente, condiția de echilibru a fazelor va fi egalitatea temperaturilor, presiunilor și a fiecăruia dintre potențialele chimice. Fie P și T presiunea și temperatura comună:

pentru a deosebi potențialele chimice ale diferitelor componente din diferite faze le vom atribui doi indici: cel superior (cifre romane) va nota faza, iar cel inferior (cifre arabe) componenta. În acest fel, condiția de echilibru a fazelor se poate scrie sub forma

$$\begin{aligned} \mu_1^I &= \mu_1^{II} = \ldots = \mu_1^r \\ \mu_2^I &= \mu_2^{II} = \ldots = \mu_2^r \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mu_n^I &= \mu_n^{II} = \ldots = \mu_n^r. \end{aligned} \tag{86.1}$$

Fiecare dintre aceste potențiale este funcție de $n+1$ variabile independente: de P și T și de $n-1$ concentrații ale diferitelor elemente dintr-o fază dată (în fiecare fază există n numere de particule de diferite tipuri, independente între care pot exista $n-1$ rapoarte independente).

Condițiile (86.1) reprezintă un sistem de $n(r-1)$ ecuații. Numărul de necunoscute ale acestor ecuații este $2+r(n-1)$. De aceea, pentru ca acest sistem să aibă soluții, trebuie ca numărul ecuațiilor să nu întreacă numărul necunoscutelor, adică să avem $n(r-1) \leqslant 2+r(n-1)$, de unde

$$r \leqslant n+2. \tag{86.2}$$

Cu alte cuvinte, în sistemul format din n componente independente se pot găsi simultan în echilibru nu mai mult de $n+2$ faze. Aceasta este așa-numita *regulă a fazelor a lui Gibbs*. Un caz particular al acestei reguli l-am întîlnit în § 81; în cazul unei singure componente numărul fazelor, care pot exista simultan, în contact, nu poate fi mai mare de trei.

Dacă numărul r al fazelor care coexistă este mai mic decît $n+2$, atunci în ecuațiile (86.1) $n+2-r$ variabile pot fi alese arbitrar. Cu alte cuvinte, cele $n+2-r$ variabile pot fi modificate arbitrar fără ca echilibrul să fie perturbat; în acest caz, evident, restul variabilelor se vor modifica într-un mod bine determinat. Numărul variabilelor care pot fi modificate arbitrar fără a perturba echilibrul se numește *numărul gradelor de libertate termodinamice* ale sistemului. Dacă notăm acest număr cu f, atunci regula fazelor se poate scrie sub forma

$$f = n+2-r, \tag{86.3}$$

unde, evident, f nu poate fi mai mic decît zero. Dacă numărul fazelor este egal cu valoarea sa maximă posibilă $n+2$, atunci $f=0$, adică în ecuațiile (86.1) toate variabilele sînt determinate și nici una din ele nu poate fi variată fără a strica echilibrul sau fără ca una din faze să dispară.

§ 87. Soluții slabe

Să ne ocupăm acum (§§ 87—91) de studiul proprietăților termodinamice ale soluțiilor slabe, adică a acelor soluții în care numărul moleculelor substanțelor dizolvate (solvatul) este mult mai mic decît numărul moleculelor dizolvantului (solventului)). Să examinăm mai întîi cazul unei soluții cu o singură substanță dizolvată; generalizarea la cazul soluțiilor cu mai multe substanțe dizolvate se poate face direct.

Fie N numărul de molecule ale dizolvantului și n numărul de molecule de substanță care se dizolvă. Se numește concentrație a soluției raportul $n/N=c$; conform ipotezei făcute $c \ll 1$.

Să găsim expresia pentru potențialul termodinamic al soluției. Fie $\Phi_0(T, P, N)$ potențialul termodinamic al solventului pur (în care nu s-a dizolvat nimic). Conform formulei $\Phi = N\mu$ (care este adevărată pentru substanțele pure), acesta poate fi scris sub forma $\Phi_0 = N\mu_0(P, T)$, unde $\mu_0(P, T)$ este potențialul chimic al dizolvantului pur. Să notăm cu $\alpha = \alpha(P, T, N)$ variația mică pe care o suferă potențialul termodinamic atunci cînd introducem în solvent o singură moleculă de substanță dizolvată. Pe baza ipotezei că soluția este slabă, moleculele substanței dizolvate se află la distanțe mari una de alta și deci interacția lor este neglijabilă. Neglijînd această interacție, putem afirma că variația potențialului termodinamic la introducerea în dizolvant a n molecule de substanță dizolvată este egală cu $n\alpha$. Totuși, în expresia $\Phi_0 + n\alpha$ obținută pe această cale nu s-a ținut seamă de faptul că moleculele substanței dizolvate sînt identice între ele. Aceasta ar fi formula care s-ar obține din relația (31.5) dacă la efectuarea calculului integralei statistice s-ar considera că toate moleculele substanței dizolvate ar fi diferite. După cum știm [v. (31.7)], dacă moleculele sînt identice, integrala statistică trebuie să conțină la numitor factorul $n!$[1]

Acest factor duce la apariția în energia liberă, și deci și în potențialul termodinamic Φ, a unui termen suplimentar $T \ln(n!)$. În acest fel avem

$$\Phi = N\mu_0(P, T) + n\alpha(P, T, N) + T \ln(n!).$$

Mai departe, deoarece n însuși este un număr foarte mare, deși este mic în comparație cu N, în ultimul termen putem face aproximația $\ln(n!) = n \ln(n/e)$. Atunci

$$\Phi = N\mu_0 + n\left(\alpha + T \ln\frac{n}{e}\right) = N\mu_0 + nT \ln\left(\frac{n}{e}\, e^{\alpha/T}\right).$$

Să luăm acum în considerație faptul că Φ trebuie să fie o funcție omogenă de primul ordin în raport cu n și N. Pentru ca acest lucru să fie adevărat, evident, funcția care se află sub semnul logaritmului, $\exp(\alpha/T)$, trebuie să aibă forma $f(P, T)/N$. În acest fel,

$$\Phi = N\mu_0 + nT \ln\left[\frac{n}{eN} f(P, T)\right].$$

Introducînd noua funcție de P și T: $\psi(P, T) = T \ln f(P, T)$, găsim în sfîrșit pentru potențialul termodinamic al soluției expresia

$$\Phi = N\mu_0(P, T) + nT \ln\frac{n}{eN} + n\psi(P, T). \qquad (87.1)$$

Ipoteza făcută la începutul acestui paragraf, privind adăugarea la potențialul termodinamic al dizolvantului pur a termenului $n\alpha$, nu este altceva decît rezultatul dezvoltării potențialului termodinamic al soluției după puterile lui n și reținerea termenului de ordinul întîi. Termenul următor după puterile lui n este proporțional cu n^2 și, ținînd cont de omogenitatea în raport cu n și N, trebuie să aibă forma $n^2\beta(P, T)/2N$, unde β este funcție numai de P

[1] Neglijăm aici efectele cuantice, ceea ce pentru o soluție slabă — ca și pentru un gaz suficient de rarefiat — este întotdeauna permis.

și T. În acest fel, cu precizie pînă la termeni de ordinul doi, potențialul termodinamic al unei soluții slabe are forma

$$\Omega = N\mu_0(P, T) + nT \ln \frac{n}{eN} + n\psi(P, T) + \frac{n^2}{2N}\beta(P, T). \qquad (87.2)$$

Generalizarea acestei expresii la cazul unei soluții care conține mai multe substanțe dizolvate este evidentă

$$\Phi = N\mu_0 + \sum_i n_i T \ln \frac{n_i}{eN} + \sum_i n_i \psi_i + \sum_{i,k} \frac{n_i n_k}{2N} \beta_{ik} \qquad (87.3)$$

unde n_i este numărul de molecule dizolvate din specia i.

Din (87.1) găsim ușor potențialele chimice ale solventului (μ) și substanței dizolvate (μ') în soluție

$$\mu = \frac{\partial \Phi}{\partial N} = \mu_0 - T\frac{n}{N} = \mu_0 - Tc \qquad (87.4)$$

$$\mu' = \frac{\partial \Phi}{\partial n} = T \ln \frac{n}{N} + \psi = T \ln c + \psi. \qquad (87.5)$$

§ 88. Presiunea osmotică

În acest paragraf și în următoarele vom studia anumite proprietăți ale soluțiilor, presupunînd, ca și mai înainte, că soluțiile sînt slabe, așa încît vom putea folosi rezultatele din paragraful precedent.

Să presupunem că două soluții ale aceleiași substanțe în același solvent, dar avînd concentrații diferite c_1 și c_2, sînt separate una de alta printr-un perete prin care pot trece numai moleculele solventului, dar nu și cele ale substanței dizolvate (membrană semipermeabilă). Presiunile de o parte și de alta a peretelui vor fi atunci diferite (considerațiile din § 12 asupra egalității presiunilor nu se pot aplica aici datorită prezenței membranei semipermeabile). Diferența acestor presiuni poartă numele de *presiune osmotică*.

Condiția de echilibru între cele două soluții va fi (în afară de egalitatea temperaturilor) egalitatea potențialelor chimice ale solventului din ambele soluții. Potențialele chimice ale solvatului nu trebuie să fie egale, deoarece — datorită prezenței membranei semipermeabile — numai moleculele solventului pot trece dintr-o parte în alta.

Notînd presiunile în cele două soluții cu P_1 și P_2 și folosind expresia (87.4), obținem condiția de echilibru sub forma

$$\mu_0(P_2, T) - c_1 T = \mu_0(P, T) - c_2 T. \qquad (88.1)$$

Diferența presiunilor $P_2 - P_1 = \Delta P$ (adică presiunea osmotică) pentru soluțiile slabe este relativ mică. De aceea, putem dezvolta $\mu_0(P_2, T)$ în serie după puterile lui ΔP și să reținem numai primii termeni

$$\mu_0(P_2, T) = \mu_0(P_1, T) + \Delta P \frac{\partial \mu_0}{\partial P}.$$

Înlocuind acest rezultat în (88.1), găsim

$$\Delta P \frac{\partial \mu_0}{\partial P} = (c_2 - c_1)T.$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dar derivata $\partial\mu_0/\partial P$ este volumul molecular v al dizolvantului pur. În acest fel

$$\Delta P=(c_2-c_1)\frac{T}{v}. \tag{88.2}$$

În particular, dacă de o parte a membranei se găsește numai solventul pur ($c_1=0$, $c_2=c$), atunci presiunea osmotică devine

$$\Delta P=\frac{cT}{v}=\frac{nT}{V} \tag{88.3}$$

unde n este numărul de molecule ale substanței dizolvate în volumul V al dizolvantului (avînd în vedere că soluția este slabă, V este, cu o bună aproximație, egal cu volumul total al soluției). Formula (88.3) se numește *formula lui van't Hoff*). Trebuie să atragem atenția asupra faptului că această formulă este aplicabilă soluțiilor slabe independent de natura concretă a substanțelor (atît a solventului, cît și a solvatului), fiind asemănătoare cu ecuația de stare a unui gaz ideal. În locul presiunii gazului aici intră presiunea osmotică, în locul volumului gazului — volumul soluției și în locul numărului de particule din gaz — numărul de molecule ale substanței dizolvate.

§ 89. Contactul fazelor solventului

Să examinăm echilibrul a două faze în contact ale dizolvantului, în fiecare din ele fiind dizolvată o anumită cantitate a aceleiași substanțe. Condițiile de echilibru sînt (în afară de egalitatea presiunilor și a temperaturilor), egalitatea potențialelor chimice ale solventului și substanței dizolvate în ambele faze. Folosim aici prima din ele și o scriem sub forma

$$\mu_0^I(P, T)-c_IT=\mu_0^{II}(P, T)-c_{II}T \tag{89.1}$$

unde c_I și c_{II} sînt concentrațiile, iar μ_0^I și μ_0^{II} potențialele chimice ale ambelor faze ale solventului pur.

Trebuie observat că sistemul examinat acum de noi, constînd din două componente și avînd două faze, are două grade de libertate termodinamice. De aceea, din cele patru mărimi P, T, c_I, c_{II} numai două pot fi alese arbitrar; dacă alegem, de exemplu, P sau T și una din concentrații, atunci cealaltă concentrație va fi determinată.

Dacă cele două faze ale dizolvantului nu ar conține substanță dizolvată, atunci condiția lor de echilibru ar fi

$$\mu_0^I(P_0, T_0)=\mu_0^{II}(P_0, T_0) \tag{89.2}$$

(în acest caz, temperatura și presiunea ambelor faze s-a notat cu T_0 și P_0).

În acest fel, în timp ce la echilibrul fazelor dizolvantului pur legătura între presiune și temperatură este determinată de ecuația (89.2), după dizolvarea în aceste faze a unei substanțe oarecare aceeași dependență va fi determinată de ecuația (89.1). Pentru soluțiile slabe ambele curbe sînt apropiate una de alta.

Să dezvoltăm acum, în egalitatea (89.1), $\mu_0^I(P, T)$ și $\mu_0^{II}(P, T)$ după puterile lui $P-P_0=\Delta P$ și $T-T_0=\Delta T$, unde P_0 și T_0 sînt presiunea și temperatura într-un punct oarecare pe curba de echilibru a fazelor solventului pur,

apropiat de punctul P, T de pe curba de echilibru a fazelor soluției. Reținînd din dezvoltare numai termenii de primul ordin în raport cu ΔP și ΔT și ținînd seama de (89.2), obținem din (89.1)

$$\frac{\partial \mu_0^I}{\partial T}\Delta T+\frac{\partial \mu_0^I}{\partial P}\Delta P-c_I T=\frac{\partial \mu_0^{II}}{\partial T}\Delta T+\frac{\partial \mu_0^{II}}{\partial P}\Delta P-c_{II}T.$$

Dar $-\partial\mu_0/\partial T$ și $\partial\mu_0/\partial P$ nu sînt altceva decît entropia s și volumul v ale dizolvantului pur (raportate la o moleculă). Atribuindu-le acestor mărimi indici referitori la faze, găsim

$$-(s_I-s_{II})\Delta T+(v_I-v_{II})\Delta P=(c_I-c_{II})T. \tag{89.3}$$

Conform formulei (81.5) avem: $(s_{II}-s_I)T=q$, unde q este căldura de tranziție a solventului din prima fază în a doua fază. De aceea (89.3) poate fi transcrisă, de asemenea, și sub forma

$$\frac{q}{T}\Delta T+(v_I-v_{II})\Delta P=(c_I-c_{II})T. \tag{89.4}$$

Să considerăm acum două cazuri particulare ale acestei formule. Să alegem mai întîi punctul P_0, T_0 astfel încît $P_0=P$. Atunci ΔT va fi distanța pe axa absciselor între cele două curbe la aceeași valoare a ordonatei. Cu alte cuvinte, ΔT va reprezenta variația temperaturii de tranziție între cele două faze în decursul dizolvării, adică diferența între temperatura T a acestei tranziții (la presiunea P), cînd cele două faze sînt soluții și temperatura T_0 a tranziției (la aceeași presiune) pentru solventul pur. Deoarece $\Delta P=0$, din (89.4) obținem

$$\Delta T=\frac{T^2(c_I-c_{II})}{q}. \tag{89.5}$$

Dacă una din faze (să spunem, prima) este dizolvant pur ($c_{II}=0$, $c_I=c$), atunci

$$\Delta T=\frac{T^2c}{q} \tag{89.6}$$

Această formulă determină, în particular, variația temperaturii de congelare în timpul dizolvării, dacă substanța dizolvată nu este solubilă în faza solidă; cele două faze sînt în acest caz soluția lichidă și solventul solid, iar ΔT este diferența între temperatura la care solventul îngheață în soluție și temperatura de înghețare a solventului pur. Deoarece în timpul înghețării se eliberează căldură, q este negativ. Din acest motiv, și $\Delta T<0$, ceea ce înseamnă că temperatura de solidificare a soluției este mai mică decît cea a solventului pur.

Relația (89.6) determină, de asemenea, și variația temperaturii de fierbere la dizolvare, dacă substanța dizolvată nu este volatilă: cele două faze sînt în acest caz soluția lichidă și vaporii solventului. ΔT este acum diferența dintre temperatura la care solventul fierbe, ieșind din soluție și temperatura de fierbere a solventului pur. Deoarece la fierbere se absoarbe căldură, $q>0$ și deci $\Delta T>0$, adică temperatura de fierbere a soluției este mai mare decît cea a solventului pur.

Toate acestea rezultă din formula (89.6), care se află în deplin acord cu principiul lui Le Chatelier. Să considerăm, de exemplu, că soluția lichidă se

află în echilibru cu solventul solid. Dacă mărim concentrația soluției, atunci — conform principiului Le Chatelier — trebuie să coboare temperatura de solidificare astfel încît o parte a solventului solid să treacă în soluție și să scadă concentrația. Sistemul pare să se opună cauzei care l-a scos din starea de echilibru. Analog, dacă mărim concentrația soluției lichide, care se află în echilibru cu vaporii solventului, atunci temperatura de fierbere trebuie să crească astfel încît o parte din vapori se vor condensa în soluție și concentrația va scădea.

Să examinăm acum un alt caz particular al formulei (89.4), alegînd punctul (P_0, T_0) astfel încît $T=T_0$. Atunci ΔP va fi distanța dintre cele două curbe, la aceeași valoare a abscisei, adică diferența între presiunile la echilibru a două faze ale soluției și două faze ale solventului pur (la una și aceeași temperatură). Acum $\Delta T=0$ și din (89.4) obținem

$$\Delta P=\frac{T(c_I-c_{II})}{v_I-v_{II}}. \tag{89.7}$$

Să aplicăm această formulă la echilibrul între fazele lichidă și gazoasă În acest caz, volumul unei faze (cea lichidă) poate fi neglijat în comparație cu volumul celeilalte faze și (89.7) trece în

$$\Delta P=\frac{T(c_I-c_{II})}{v} \tag{89.8}$$

unde v este volumul molecular al fazei gazoase (faza I). Observînd că $Pv=T$ și înlocuind, cu aceeași precizie, $P\approx P_0$ (P_0 este presiunea vaporilor saturanți ai solventului pur), putem scrie această formulă sub forma

$$\Delta P=P_0(c_I-c_{II}). \tag{89.9}$$

Dacă faza gazoasă reprezintă vaporii solventului pur ($c_I=0$, $c_{II}=c$) atunci (89.9) capătă forma

$$\frac{\Delta P}{P_0}=-c \tag{89.10}$$

unde c este concentrația soluției. Această formulă determină diferența de presiune între presiunea vaporilor saturanți de deasupra soluției (P) și cea a solventului pur (P_0). Coborîrea relativă a presiunii vaporilor saturanți la dizolvare este egală cu concentrația soluției (*legea lui Raoull*)[1].

§ 90. Echilibrul în raport cu substanța dizolvată

Mai departe să examinăm sistemul compus din două soluții ale aceleiași substanțe în contact, solvenții fiind însă diferiți (de exemplu, în două lichide nemiscibile). Concentrațiile soluțiilor le vom nota cu c_1 și c_2.

Condiția de echilibru a acestui sistem va fi egalitatea potențialelor chimice ale substanței dizolvate în cele două soluții. Cu ajutorul lui (87.5) această condiție se poate scrie sub forma

$$T\ln c_1+\psi_1(P, T)=T\ln c_2+\psi_2(P, T).$$

[1] Reamintim că prin c înțelegem concentrația moleculară (raportul numerelor de molecule n/N).

Funcțiile ψ_1 și ψ_2 pentru solvenți diferiți, se înțelege, sînt diferite. De aici găsim

$$\frac{c_1}{c_2} = \exp\left(\frac{\psi_2 - \psi_1}{T}\right). \tag{90.1}$$

Membrul drept al acestei egalități este funcție numai de P și T. Astfel, substanța dizolvată se distribuie între cei doi solvenți așa încît raportul concentrațiilor să fie (la presiune și temperatură date) întotdeauna același, independent de cantitatea totală de substanță dizolvată și de solvent (*legea de distribuție*). Aceeași lege este evident aplicabilă și în cazul dizolvării aceleiași substanțe în două faze în contact ale aceluiași solvent.

Mai departe să examinăm echilibrul dintre un gaz (pe care îl vom considera ideal) și soluția sa într-un anumit solvent condensat. Condiția de echilibru, adică egalitatea potențialelor chimice ale gazului pur și dizolvat, se scrie [cu ajutorul formulelor (42.6) și (87.5)] sub forma

$$T \ln c + \psi(P, T) = T \ln P + \chi(T)$$

de unde

$$c = P \exp\left(\frac{\chi - \psi}{T}\right) \tag{90.2}$$

Funcția $\psi(P, T)$ caracterizează proprietățile soluției lichide (sau solide); totuși, la presiuni nu prea mari, proprietățile lichidului depind foarte puțin de presiune. De aceea, și dependența lui $\psi(P, T)$ de presiune nu joacă nici un rol și putem considera că coeficientul lui P în (90.2) este o constantă, independentă de presiune

$$c = P \cdot \text{const.} \tag{90.3}$$

În acest fel, la dizolvarea gazului, concentrația soluției (slabe) este proporțională cu presiunea gazului (*legea lui Henry*)[1].

Probleme

1. Să se găsească dependența concentrației de înălțime într-o soluție care se află în cîmpul gravitațional.

Soluție. Să aplicăm condiția de echilibru (85.3) în cîmp extern, însă pentru substanța dizolvată: $T \ln c + \psi(P, T) + mgz = \text{const.}$, deoarece energia potențială a moleculei substanței dizolvate în cîmpul gravitațional este mgz (z este înălțimea, iar m masa moleculei). Derivînd această egalitate în raport cu z și reamintindu-ne că temperatura este constantă (aceasta este una din condițiile de echilibru), obținem

$$\frac{T}{c}\frac{dc}{dz} + mg + \frac{\partial \psi}{\partial P}\frac{dP}{dz} = 0.$$

Deoarece volumul soluției este egal cu $\frac{\partial \Phi}{\partial P} = N\frac{\partial \mu_0}{\partial P} + n\frac{\partial \Phi}{\partial P}$ [substituind pentru Φ expresia (87.4)], mărimea $\frac{\partial \psi}{\partial P}$ poate fi numită volumul v' raportat la o moleculă de substanță dizolvată. De aceea putem scrie

$$\frac{T}{c}\frac{dc}{dz} + mg + v'\frac{dP}{dz} = 0.$$

[1] Se presupune că moleculele gazului trec în soluție fără ca forma lor să se schimbe. Dacă, în timpul dizolvării, moleculele se disociază (de exemplu, la dizolvarea hidrogenului H_2 în unele metale), dependența concentrației de presiune se modifică (vezi problema 3 de la § 102).

Pentru a găsi dependența lui P de z, folosim condiția de echilibru pentru solvent[1]

$$v\frac{dP}{dz}+Mg=0$$

unde $v=\partial\mu_0/\partial P$ este volumul molecular, iar M masa unei molecule de solvent. Înlocuind pe dP/dz în relația precedentă, găsim

$$\frac{T}{c}\frac{dc}{dz}+mg-Mg\frac{v'}{v}=0.$$

Dacă soluția poate fi considerată incompresibilă, atunci v și v' sînt constante și obținem formula $c=c_0\exp\left\{-\frac{gz}{T}\left(m-\frac{v'}{v}M\right)\right\}$ (c_0 fiind concentrația soluției la $z=0$), adică obișnuita formulă barometrică corectată conform legii lui Arhimede.

2. Să se găsească variația solubilității a două substanțe la dizolvarea lor simultană în același solvent[2].

Soluție. Interacția între două substanțe dizolvate este descrisă de termenul pătratic (proporțional cu n_1n_2) din potențialul termodinamic (8 7.3). Potențialele chimice ale substanțelor dizolvate sînt

$$\mu_1=\frac{\partial\Phi}{\partial n_1}=T\ln c_1+\psi_1+c_1\beta_{11}+c_2\beta_{12}$$

și analog pentru μ_2 (concentrațiile sînt date de $c_1=\frac{n_1}{N}$ și $c_2=\frac{n_2}{N}$). Solubilitățile c_{01} și c_{02} ale fiecărei substanțe în lipsa celeilalte se determină din condițiile de echilibru

$$\begin{aligned}\mu'_{01}&=T\ln c_{01}+\psi_1+c_{01}\beta_{11}\\ \mu'_{02}&=T\ln c_{02}+\psi_0+c_{02}\beta_{22}\end{aligned}\qquad(1)$$

unde μ'_{01} și μ'_{02} sînt potențialele chimice ale substanțelor dizolvate pure. Solubilitățile simultane c'_{01} și c'_{02} se determină din condițiile

$$\begin{aligned}\mu'_{01}&=T\ln c'_{01}+\psi_1+c'_{01}\beta_{11}+c'_{02}\beta_{12}\\ \mu'_{02}&=T\ln c'_{02}+\psi_2+c'_{02}\beta_{22}+c'_{01}\beta_{12}.\end{aligned}\qquad(2)$$

Scăzînd (1) din (2) termen cu termen și ținînd cont de faptul că variația solubilității este mică ($\delta c_{01}=c'_{01}-c_{01}\ll c_{01}$, $\delta c_{02}\ll c_{02}$), găsim

$$T\frac{\delta c_{01}}{c_{01}}=-c_{02}\beta_{12},\quad T\frac{\delta c_{02}}{c_{02}}=-c_{01}\beta_{12}$$

De aici,

$$\delta c_{01}=\delta c_{02},$$

adică variația solubilității ambelor substanțe este aceeași.

3. Să se găsească variația presiunii vaporilor saturați a două substanțe dizolvate simultan.

Soluție. Presiunea vaporilor saturanți deasupra ficăreia dintre cele două substanțe dizolvate se determină din condițiile de echilibru

$$\begin{aligned}T\ln P_1+\chi_1(T)&=T\ln c_1+\psi_1+c_1\beta_{11},\\ T\ln P_2+\chi_2(T)&=T\ln c_2+\psi_2+c_2\beta_{22}\end{aligned}$$

(expresiile din stînga sînt potențialele chimice ale ambelor substanțe în stare de vapori). Presiunile P'_1 și P'_2, cînd ambele substanțe sînt dizolvate, se determină din condițiile

$$\begin{aligned}T\ln P'_1+\chi_1&=T\ln c_1+\psi_1+c_1\beta_{11}+c_2\beta_{12},\\ T\ln P'_2+\chi_2&=T\ln c_2+\psi_2+c_2\beta_{22}+c_1\beta_{12}.\end{aligned}$$

---

[1] Termenul cu concentrația ($-T\,dc/dz$) din această relație este mic și poate fi neglijat, (în condiția pentru substanța dizolvată c s-ar afla la numitor și, de aceea, nu ar fi mic).

[2] Solubilitatea este concentrația soluției saturate. Se presupune că această concentrație este suficient de mică pentru ca formulele teoriei soluțiilor slabe să fie aplicabile.

De aici, pentru variații mici $\delta P_1 = P_1' - P_1$ și δP_2, găsim

$$T\frac{\delta P_1}{P_1} = c_2\beta_{12}, \quad T\frac{\delta P_2}{P_2} = c_1\beta_{12}$$

și apoi raportul cerut

$$\frac{\delta P_1}{P_1} : \frac{\delta P_2}{P_2} = \frac{c_2}{c_1}.$$

§ 91. Degajarea de căldură și variația de volum în timpul dizolvării

Procesul de dizolvare se produce prin degajarea sau absorbția de căldură; vom calcula acum acest efect termic. Să determinăm mai întîi lucrul maxim care trebuie efectuat pentru a produce dizolvarea.

Presupunem că procesul de dizolvare are loc la presiune și temperatură constantă. În acest caz, lucrul maxim este determinat de variația potențialului termodinamic. Să calculăm această variație pentru procesul în care în soluția de concentrație c se dizolvă încă o mică cantitate δn de molecule ale substanței dizolvate. Variația potențialului termodinamic total al întregului sistem $\delta\Phi$ este egal cu suma variațiilor potențialului soluției și a substanței dizolvate pure. Deoarece se adaugă la soluție molecule de substanță dizolvată, variația potențialului termodinamic al acesteia este

$$\delta\Phi_{diz} = \frac{\partial\Phi_{diz}}{\partial n}\delta n = \mu'\delta n$$

unde μ' este potențialul chimic al substanței dizolvate în soluție. Variația potențialului Φ_0' al substanței dizolvate pure este egală cu

$$\delta\Phi_0' = -\frac{\partial\Phi_0'}{\partial n}\delta n = -\mu_0'\delta n$$

deoarece numărul său de molecule se micșorează cu δn (μ_0' este potențialul termodinamic al substanței dizolvate pure). Prin urmare, variația totală a potențialului termodinamic în procesul examinat este egală cu

$$\delta\Phi = \delta n(\mu' - \mu_0'). \tag{91.1}$$

Substituind aici μ' din (87.5), obținem

$$\delta\Phi = -T\,\delta n \ln\frac{c_0(P, T)}{c} \tag{91.2}$$

unde mărimea

$$c_0(P, T) = e^{\frac{\mu_0' - \psi}{T}} \tag{91.3}$$

este solubilitatea, adică concentrația soluției saturate (soluția care se găsește în echilibru cu solventul pur). Acest lucru este clar din faptul că la echilibru Φ trebuie să fie minim, adică trebuie să avem $\delta\Phi = 0$. Formula (91.3) poate fi obținută și direct din condiția de echilibru a soluției cu substanța dizolvată pură, adică din condiția de egalitate a potențialelor chimice ale substanței

dizolvate — pure și în soluție (trebuie, totuși, să observăm că c_0 poate fi identificat cu concentrația soluției saturate numai în acel caz în care c_0 este mică, deoarece toate formulele ultimelor paragrafe sînt aplicabile numai la concentrații mici).

Formula obținută determină lucrul căutat: mărimea $|\delta\Phi|$ este lucrul maxim care trebuie efectuat la dizolvarea a n molecule; aceeași mărime reprezintă lucrul minim pe care trebuie să-l efectuăm pentru a extrage δn molecule din soluția de concentrație c.

Acum nu prezintă nici o dificultate să calculăm căldura absorbită δQ_P la dizolvare, la presiune constantă (dacă $\delta Q_P<0$, atunci rezultă că se degajă căldură). Cantitatea de căldură absorbită în procesul care are loc la presiune constantă este egală cu variația funcției termice (§ 14). Deoarece, pe de altă parte,

$$W=-T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\ \frac{\Phi}{T}\right)_P$$

avem[1]

$$\delta Q_P=-T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\ \frac{\delta\Phi}{T}\right)_P \tag{91.4}$$

Substituind în această formulă expresia (91.2), găsim cantitatea de căldură căutată

$$\delta Q_P=T^2\delta n\frac{\partial \ln c_0}{\partial T}. \tag{91.5}$$

Astfel, efectul termic al dizolvării este legat de dependența de temperatură a solubilității. Se observă că δQ_P este simplu proporțională cu δn; din acest motiv, formula (91.5) este valabilă și la dizolvarea unei cantități finite de substanță (evident, atît timp cît soluția este slabă). Cantitatea de căldură absorbită la dizolvarea a n molecule este egală cu

$$Q_P=nT^2\frac{\partial \ln c_0}{\partial T}. \tag{91.6}$$

Să mai determinăm acum și variația de volum la dizolvare, adică diferența între volumul soluției și suma volumelor solvatului pur și solventului pur în care este dizolvat. Să calculăm această variație δV la dizolvarea a δn molecule. Volumul este egal cu derivata potențialului termodinamic în raport cu presiunea. De aceea, variația de volum este egală cu derivata în raport cu presiuneaa variației potențialului termodinamic

$$\delta V=\frac{\partial}{\partial P}\delta\Phi. \tag{91.7}$$

Substituind pe $\delta\Phi$ din (91.2) găsim

$$\delta V=-T\ \delta n\ \frac{\partial}{\partial P}\ln c_0. \tag{91.8}$$

---

[1] Formula analogă pentru cantitatea de căldură eliberată într-un proces izocor este

$$\delta Q_V=-T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\ \frac{\delta F}{T}\right)_V. \tag{91.4 a}$$

În încheiere observăm că formula (91.6) este în acord cu principiul Le Chatelier. Să presupunem, de exemplu, că Q_P este negativ, adică la dizolvare se degajă căldură. Să examinăm o soluție saturată; dacă o răcim, atunci, conform principiului Le Chatelier, solubilitatea trebuie să crească astfel încît dizolvarea să continue. În acest caz se degajă căldură, adică sistemul pare să se opună răcirii care l-a scos din echilibru. Același lucru rezultă și din (91.6), astfel că în cazul dat $\partial c_0/\partial T$ este negativ. Considerații analoge demonstrează concordanța formulei (91.8) cu principiul lui Le Chatelier.

Probleme

1. Să se găsească lucrul maxim care trebuie efectuat în decursul formării unei soluții saturate.

Soluție. Înainte de dizolvare, potențialul termodinamic al solventului pur era $N\mu_0$, iar cel al solvatului pur $n\mu_0'$. Potențialul întregului sistem era $\Phi_1=N\mu_0+n\mu_0'$. După dizolvare, potențialul termodinamic va fi $\Phi_2=N\mu_0+nT\ln\frac{n}{eN}+n\Psi$. Lucrul maxim este

$$R_{max}=\Phi_1-\Phi_2=-nT\ln\frac{n}{eN}+n(\mu_0'-\psi)=nT\ln\frac{ec_0}{c}$$

[această mărime se poate obține și prin integrarea expresiei (91.2)]. Dacă se formează o soluție saturată, adică $c=c_0$ și $n=Nc=Nc_0$, atunci

$$R_{max}=nT=Nc_0T.$$

2. Să se găsească lucrul minim care trebuie efectuat pentru a izola dintr-o soluție cu concentrația c_1 o parte a solventului și a o aduce la concentrația c_2.

Soluție. Înainte de separare, potențialul soluției era

$$\Phi_1=N\mu_0+Nc_1T\ln\frac{c_1}{e}+Nc_1\psi$$

(numărul moleculelor solvatului era Nc_1, N fiind numărul de molecule al solventului). Pentru a aduce concentrația soluției pînă la c_2, trebuie să separăm din ea $N\left(1-\frac{c_2}{c_1}\right)$ molecule de solvent. Suma potențialelor termodinamice al soluției rămase și al solventului separat este

$$\Phi_2=N\mu_0+Nc_1T\ln\frac{c_2}{e}+Nc_1\psi.$$

Lucrul minim este

$$R_{min}=\Phi_2-\Phi_1=Nc_1T\ln\frac{c_2}{c_1}.$$

§ 92. Soluții de electroliți tari

Metoda de dezvoltare a mărimilor termodinamice după puterile concentrației, folosită în paragrafele precedente, este inaplicabilă în cazul important al electroliților tari, adică a substanțelor care la dizolvare se disociază aproape total în ioni. Scăderea lentă cu distanța a forțelor coulombiene de interacție dintre ioni duce la apariția unor termeni proporționali cu concentrația la puteri mai mici decît doi (de fapt la puterea 3/2).

Se vede ușor că problema determinării mărimilor termodinamice ale unei soluții slabe de electroliți tari se reduce la problema examinată în § 78 a gazului complet ionizat (*P. Debye, E. Hückel*, 1923). De aceasta ne putem convinge pornind de la formula statistică de bază pentru energia liberă (31.5). Vom efectua integrarea în integrala statistică în două etape. Mai întîi integrăm după coordonatele și impulsurile solventului. Atunci integrala statistică capătă forma

$$\int e^{-F(p,\,q)/T}\,d\Gamma$$

unde integrarea se extinde acum numai la spațiul fazelor al particulelor electrolitului, iar $F(p, q)$ este energia liberă a solventului cu ionii „încorporați" în el, ale căror coordonate și impulsuri joacă rolul de parametri. După cum se știe din electrodinamică, energia liberă a unui sistem de sarcini într-un mediu (la valori date ale volumului și temperaturii acestuia) se obține din energia sarcinilor în vid, împărțind produsul fiecăreia perechi de sarcini la constanta dielectrică a mediului ε[1]. De aceea, a doua etapă a calculului energiei libere a soluției coincide cu calculele făcute în § 78.

În acest fel, contribuția căutată a electroliților tari la energia liberă a soluției este dată, conform cu (78.12), de expresia

$$-\frac{2e^3}{3\varepsilon^{3/2}}\left(\frac{\pi}{TV}\right)^{1/2}\left(\sum_a n_a z_a^2\right)^{3/2}$$

unde sumarea se face pe toate tipurile de ioni din soluție; în concordanță cu notațiile din acest capitol, prin n_a vom nota numărul total al ionilor de tip a (în întreg volumul soluției). Această expresie dă, de asemenea, și contribuția la potențialul termodinamic privit ca funcție de temperatură și presiune, care se presupun date. Introducînd volumul molecular al solventului $v(P, T)$ prin relația $V \approx Nv$, scriem potențialul termodinamic al soluției sub forma

$$\Phi = N\mu_0 + \sum_a \left(n_a T \ln \frac{n_a}{eN} + n_a \psi_a\right) - \frac{2e^3}{3\varepsilon^{3/2}}\left(\frac{\pi}{vT}\right)^{1/2} N \left(\frac{\sum n_a z_a^2}{N}\right)^{3/2}. \quad (92.1)$$

Folosind regulile obișnuite, putem deduce de aici orice proprietate termodinamică a soluției de electrolit.

Astfel, pentru calcularea presiunii osmotice vom scrie potențialul chimic al solventului

$$\mu = \mu_0 - \frac{T}{N}\sum_a n_a + \frac{e^3}{3\varepsilon^{3/2}}\left(\frac{\pi}{vT}\right)^{1/3}\left(\frac{\sum n_a z_a^2}{N}\right)^{3/2}. \quad (92.2)$$

exact așa cum s-a făcut și în § 88, găsim de aici presiunea osmotică (la granița cu solventul pur)

$$\Delta P = \frac{T}{V}\sum_a n_a - \frac{e^3}{3\varepsilon^{3/2}}\left(\frac{\pi}{T}\right)^{1/2}\left(\frac{\sum n_a z_a^2}{V}\right)^{3/2}. \quad (92.3)$$

[1] Această afirmație presupune că distanța dintre ioni este mare în raport cu dimensiunile moleculare. Dar noi știm din § 78 că, în aproximația examinată, contribuția principală la mărimile termodinamice corespunde tocmai acestui caz.

Funcția termică a soluției este

$$W=-T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\Phi}{T}\right)_P=Nw_0-T^2\sum_a n_a\frac{\partial}{\partial T}\frac{\psi_a}{T}+\frac{2e^3}{3}\left(\frac{\pi}{N}\right)^{1/2}\times$$

$$\times\left(\sum_a n_a z_a^2\right)^{3/2}T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{\varepsilon^{3/2}T^{3/2}v^{1/2}}\right). \qquad (92.4)$$

De aici putem găsi *căldura de dizolvare* Q, degajată cînd se diluează soluția (la P și T constante), într-o mare cantitate de solvent (astfel încît concentrația tinde către zero). Această cantitate de căldură este dată de variația funcției termice în decursul procesului. Evident, termenii liniari în numărul de particule dispar din diferența respectivă și găsim din (92.4)

$$Q=\frac{2e^3\pi^{1/2}}{3}N\left(\frac{\sum n_a z_a^2}{N}\right)^{3/2}T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{\varepsilon^{3/2}T^{3/2}v^{1/2}}\right). \qquad (92.5)$$

Singura condiție de aplicabilitate a formulelor obținute este cerința unei concentrații suficient de mici. Într-adevăr, faptul că electrolitul este tare, înseamnă că energia de atracție dintre ionii de diferite tipuri este întotdeauna mai mică decît T. De aici rezultă că energia de interacție va fi, în fiecare caz, mică în raport cu T la distanțe mari în comparație cu dimensiunile moleculare. Însă, condiția ca soluția să fie slabă ($n\ll N$) înseamnă, de fapt, că distanța medie între ioni este mare, în comparație cu dimensiunile moleculare. Astfel, din această condiție, rezultă automat că interacția este slabă, redusă, exprimîndu-se prin inegalitatea

$$\frac{n}{V}\ll\left(\frac{\varepsilon T}{z^2e^2}\right)^3$$

[compară cu (78.2)] și se află la baza aproximațiilor făcute în § 78.

Problemă

Să se găsească variația solubilității unui electrolit tare (care se presupune mică) la adăugarea în soluție a unei cantități de alt electrolit (toți ionii acestuia din urmă fiind diferiți de ionii primului electrolit).

Soluție. Solubilitatea (adică concentrația soluției saturate) a unui electrolit tare se determină din ecuația

$$\mu_{tare}(P,T)=\sum_a \nu_a\mu_a=T\sum_a \nu_a\ln\frac{n_a}{N}+\sum_a \nu_a\psi_a-$$

$$-\frac{e^3}{\varepsilon^{3/2}}\left(\frac{\pi}{NvT}\right)^{1/2}\left(\sum_a \nu_a z_a^2\right)\left(\sum_a n_b z_b^2\right)^{1/2}. \qquad (1)$$

Aici μ_{tare} este potențialul chimic al electrolitului tare pur, iar ν_a este numărul de ioni de tipul a dintr-o moleculă de electrolit. Cînd se adaugă la soluție ioni străini, potențialele chimice ale ionilor proprii variază datorită variației sumei $\Sigma n_b z_b^2$, în care trebuie incluse toate tipurile de ioni din soluție. Determinînd solubilitatea c_0 cu ajutorul relației $n_a/N=\nu_a c_0$, găsim variația sa cu ajutorul variației expresiei (1) la P și T date

$$\delta c_0=\frac{\pi^{1/2}e^3(\Sigma n_b z_b^2)^{1/2}}{2v^{1/2}\varepsilon^{3/2}T^{3/2}N^2\Sigma\nu_a}\delta(\Sigma n_b z_b^2).$$

Suma de sub semnul de variație conține în ea numai ionii de tipurile adăugate. Atragem atenția asupra faptului că în condițiile examinate solubilitatea crește.

§ 93. Amestecuri de gaze ideale

Aditivitatea mărimilor termodinamice (cum ar fi energia, entropia ș.a.) are loc numai dacă se neglijează interacția diferitelor părți ale corpului. De aceea, pentru amestecul mai multor substanțe — de exemplu, amestecul mai multor lichide — mărimile termodinamice nu vor fi egale cu suma mărimilor termodinamice ale diferitelor componente ale amestecului.

Excepție face amestecul de gaze ideale deoarece, prin definiție, interacția moleculelor sale se neglijează. De exemplu, entropia, unui astfel de amestec este egală cu suma entropiilor fiecăreia dintre componentele care intră în amestec, ca și cum celelalte gaze nu ar fi prezente și fiecare dintre ele ar avea un volum egal cu întregul volum al amestecului, iar presiunea egală cu presiunea parțială a gazului dat în amestec. Presiunea parțială P_i a gazului de tip i se exprimă prin presiunea P a întregului amestec în modul următor

$$P_i = \frac{N_i T}{V} = \frac{N_i}{N} P \tag{93.1}$$

unde N este numărul total de molecule din amestec, iar N_i este numărul de molecule ale gazului de tip i. De aceea, conform cu (42.7), entropia amestecului a două gaze este egală cu

$$S = N_1 \ln \frac{eV}{N_1} + N_2 \ln \frac{eV}{N_2} - N_1 f_1'(T) - N_2 f_2'(T) \tag{93.2}$$

sau, conform cu (42.8),

$$S = -N_1 \ln P_1 - N_2 \ln P_2 - N_1 \chi_1'(T) - N_2 \chi_2'(T) = -(N_1 + N_2) \ln P - N_1 \ln \frac{N_1}{N} - N_2 \ln \frac{N_2}{N} - N_1 \chi_1'(T) - N_2 \chi_2'(T).$$

Conform cu (42.4), energia liberă a amestecului este egală cu

$$F = -N_1 T \ln \frac{eV}{N_1} - N_2 T \ln \frac{eV}{N_2} + N_1 f_1(T) + N_2 f_2(T). \tag{93.4}$$

Analog, pentru potențialul termodinamic Φ găsim cu ajutorul lui (42.6)

$$\Phi = N_1 T \ln P_1 + N_2 T \ln P_2 + N_1 \chi_1(T) + N_2 \chi_2(T) = N_1 (T \ln P + \chi_1) + N_2 (T \ln P + \chi_2) + N_1 T \ln \frac{N_1}{N} + N_2 T \ln \frac{N_2}{N}. \tag{93.5}$$

Din această expresie se vede că potențialele chimice ale celor două gaze din amestec sînt

$$\mu_1 = T \ln P_1 + \chi_1 = T \ln P + \chi_1 + T \ln \frac{N_1}{N}$$
$$\mu_2 = T \ln P_2 + \chi_2 = T \ln P + \chi_2 + T \ln \frac{N_2}{N}, \tag{93.6}$$

adică fiecare din ele are exact aceeași formă pe care o are potențialul chimic al gazului pur cu presiunile P_1 și P_2.

Observăm că energia liberă a amestecului de gaze (93.4) are forma

$$F=F_1(N_1, V, T)+F_2(N_2, V, T)$$

unde F_1 și F_2 sînt energiile libere ale primului și al celui de al doilea gaz ca funcții de numărul de particule ale gazului respectiv, de volum și de temperatură; pentru potențialul termodinamic o relație analogă nu are loc — potențialul Φ al amestecului are forma

$$\Phi=\Phi_1(N_1, P, T)+\Phi_2(N_2, P, T)+N_1T\ln\frac{N_1}{N}+N_2T\ln\frac{N_2}{N}.$$

Să presupunem că avem două gaze diferite, cu numerele de particule N_1 și N_2, care se află în două vase cu volumele V_1 și V_2, la aceeași temperatură și aceeași presiune. Apoi ambele vase se unesc și gazele se amestecă, volumul devenind V_1+V_2, iar presiunea și temperatura rămînînd, evident, neschimbate. Entropia, totuși, se va modifica; într-adevăr, pînă la amestecarea gazelor entropia lor era egală cu suma entropiilor

$$S_0=N_1\ln\frac{eV_1}{N_1}+N_2\ln\frac{eV_2}{N_2}-N_1f_1'(T)-N_2f_2'(T).$$

Conform cu (93.2), după amestecare entropia va fi

$$S=N_1\ln\frac{e}{N_1}(V_1+V_2)+N_2\ln\frac{e}{N_2}(V_1+V_2)-N_1f_1'-N_2f_2'.$$

Variația de entropie

$$\Delta S=S-S_0=N_1\ln\frac{V_1+V_2}{V_1}+N_2\ln\frac{V_1+V_2}{V_2}$$

sau, deoarece la temperaturi și presiuni egale volumele sînt proporționale cu numerele de particule,

$$\Delta S=N_1\ln\frac{N}{N_1}+N_2\ln\frac{N}{N_2}. \qquad (93.7)$$

Această mărime este pozitivă, adică entropia crește cînd gazele se amestecă, așa cum trebuie să fie deoarece procesul este ireversibil. Mărimea ΔS se numește *entropie de amestec.*

Dacă cele două gaze ar fi identice, atunci entropia după unirea vaselor ar fi

$$S=(N_1+N_2)\ln\frac{V_1+V_2}{N_1+N_2}-(N_1+N_2)f'$$

și deoarece $\frac{V_1+V_2}{N_1+N_2}=\frac{V_1}{N_1}=\frac{V_2}{N_2}$ (în baza egalității presiunilor și temperaturilor), variația entropiei ar fi nulă.

Astfel, variația entropiei la amestec este determinată de faptul că moleculele gazelor care se amestecă sînt diferite. Aceasta corespunde faptului că trebuie efectuat un anumit lucru pentru a putea separa moleculele celor două tipuri de gaze.

§ 94. Amestecuri de izotopi

Un tip special de „soluție" sînt amestecurile de izotopi (în orice stare de agregare). Pentru precizare, mai jos vom vorbi de amestecul a doi izotopi ai unui element oarecare, deși rezultatele se pot aplica și la un amestec de un număr oarecare de izotopi, ca și la substanțe complexe (compuși chimici), diferitele molecule conținînd diferiți izotopi.

În mecanica clasică deosebirea între izotopi se reduce la diferența maselor lor; legile de interacție sînt aceleași pentru atomi de diferiți izotopi. Acest lucru permite să exprimăm mărimile termodinamice ale amestecului în mod simplu prin mărimile termodinamice ale izotopilor puri. Diferența în calculul integralei statistice se reduce simplu la împărțirea volumului din spațiul fazelor nu prin $N!$, ca pentru o substanță pură, ci prin produsul $N_1!\,N_2!$ al factorilor numărului de particule ale ambelor componente din amestec. Aceasta duce la apariția în energia liberă a termenilor suplimentari

$$N_1 T \ln \frac{N_1}{N} + N_2 T \ln \frac{N_2}{N}$$

(unde $N = N_1 + N_2$), care corespund entropiei de amestec, despre care a fost vorba în § 93 la amestecul gazelor.

Aceiași termeni apar și în potențialul termodinamic al amestecului, care poate fi scris sub forma

$$\Phi = N_1 T \ln \frac{N_1}{N} + N_2 T \ln \frac{N_2}{N} + N_1 \mu_{01} + N_2 \mu_{02}. \tag{94.1}$$

Aici μ_{01}, μ_{02} sînt potențialele chimice ale celor doi izotopi puri; aceste potențiale chimice se deosebesc unul de altul numai printr-un termen proporțional cu temperatura

$$\mu_{01} - \mu_{02} = -\frac{3}{2} T \ln \frac{m_1}{m_2} \tag{94.2}$$

unde m_1 și m_2 sînt masele atomilor celor doi izotopi (această diferență apare la integrare în integrala statistică după impulsurile atomilor; în cazul gazelor (94.2) este simplu diferența constantelor chimice înmulțită cu T).

Diferența (94.2) este aceeași pentru toate fazele unei substanțe date. De aceea, ecuația de echilibru a fazelor (condiția de egalitate a potențialelor chimice a fazelor) pentru diferiți izotopi rămîne aceeași. În particular, se poate afirma că în aproximația clasică, elasticitatea vaporilor saturanți a diferiților izotopi puri este aceeași.

Lucrurile stau așa de simplu numai atît timp cît sistemul poate fi descris cu ajutorul statisticii clasice. În teoria cuantică deosebirea dintre izotopi este mult mai profundă, ca urmare a diferenței între nivelele de vibrație și rotație ale moleculelor, a diferenței spinilor nucleari etc.

Este important, totuși, că și prin luarea în considerație a primelor corecții la mărimile termodinamice (termeni de ordinul lui $\hbar^2$; v. § 33), potențialul termodinamic al amestecului poate fi scris sub forma (94.1). Într-adevăr, aceste corecții au forma unei sume, fiecare termen al acesteia conținînd numai masa unuia dintre izotopi [v. formula (33.15) pentru energia liberă]. Din acest motiv termenii respectivi pot fi grupați astfel încît să fie incluși

în potențialele chimice μ_{01} și μ_{02}; ca rezultat, formula (94.1) [dar, se înțelege, nu și (94.2)] rămîne valabilă.

Atragem atenția asupra faptului că potențialul termodinamic (94.1) are, formal, aceeași formă ca și pentru amestecul a două gaze oarecare (§ 93). Amestecul care are aceste proprietăți se numește *ideal*. În acest fel, amestecul de izotopi este ideal cu precizie pînă la termeni de ordinul lui $\hbar^2$ inclusiv. În sensul acesta, amestecurile de izotopi sînt un caz excepțional, căci amestecurile condensate ale diverselor substanțe (nu izotopi) nu pot fi perfecte decît într-o aproximație foarte brutală.

În limitele de aplicabilitate ale formulei (94.1) putem face anumite afirmații privind presiunea de vapori a izotopilor de deasupra amestecului condensat. Potențialele chimice ale ambelor componente ale acestui amestec sînt

$$\mu_1 = T \ln c_1 + \mu_{01}, \quad \mu_2 = T \ln c_2 + \mu_{02}$$

unde $c_1 = N_1/N$, $c_2 = N_2/N$ sînt concentrațiile de izotopi. Egalîndu-le cu potențialele chimice ale fazei gazoase [care au forma $T \ln P_1 + \chi_1(T)$ și $T \ln P_2 + \chi_2(T)$], găsim pentru presiunile parțiale ale vaporilor

$$P_1 = P_{01} c_1, \quad P_2 = P_{02} c_2 \tag{94.3}$$

unde P_{01} și P_{02} sînt presiunile vaporilor fiecăruia din cei doi izotopi puri (la temperatură dată). În acest fel, presiunile parțiale ale vaporilor ambilor izotopi sînt proporționale cu concentrațiile lor în amestecul condensat.

În ceea ce privește presiunea vaporilor saturanți ai izotopilor puri, așa cum deja s-a specificat, în aproximația clasică $P_{01} = P_{02}$. Luînd în considerație efectele cuantice, apare o diferență între aceste presiuni. Ea nu poate fi calculată sub formă generală pentru orice substanță. Un astfel de calcul poate fi făcut numai pentru elementele monoatomice (gazele nobile) cu precizie pînă la termeni de ordinul lui $\hbar^2$ (*K. Herzfeld, E. Teller*, 1938).

Corecția la potențialul termodinamic al fazei lichide se determină cu formula (33.15)[1]; raportat la un singur atom, găsim potențialul chimic

$$\mu = \mu_{cl} + \frac{\hbar^2}{24mT} \overline{F^2}$$

unde $\overline{F^2}$ este media pătratului forței care acționează în lichid asupra unui atom din partea restului atomilor. Potențialul chimic al gazului rămîne egal cu expresia sa clasică, deoarece interacția particulelor (atomilor) gazului poate fi neglijată. Egalizînd potențialele chimice ale lichidului și gazului, găsim corecția la valoarea clasică a presiunii vaporilor, iar diferența care ne interesează a presiunii vaporilor celor doi izotopi devine egală cu

$$P_{01} - P_{02} = P_0 \frac{\hbar^2 \overline{F^2}}{24T^2} \left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2} \right) \tag{94.4}$$

unde P_0 este valoarea clasică comună a lui P_{01} și P_{02}. Observăm că semnul acestei diferențe este determinat de valorile inverselor maselor izotopilor atomilor, iar presiunea vaporilor izotopului mai ușor este mai mare decît a celui greu.

[1] Se folosește din nou faptul că micile corecții la diferitele potențiale termodinamice, exprimate prin variabilele corespunzătoare, sînt aceleași (§ 15).

§ 95. Presiunea vaporilor soluțiilor concentrate

Să examinăm echilibrul dintre soluție și vaporii săi, care aparțin, în general, ambelor substanțe. În acest caz soluția poate fi atît slabă, cît și concentrată sau tare, adică ambele componente se pot găsi în cantități arbitrare. Reamintim că rezultatele obținute în § 89 se referă numai la soluții slabe.

Deoarece soluția și vaporii se află în echilibru reciproc, potențialele chimice μ_1 și μ_2 ale ambelor componente din soluție și din vapori sînt egale între ele. Dacă notăm numărul de particule ale celor două substanțe cu N_1^s și N_2^s, atunci putem scrie expresia (24.14) pentru soluție sub forma

$$d\Omega = -N_1^s\, d\mu_1 - N_1^s\, d\mu_2 - S^s dT - P\, dV^s. \tag{95.1}$$

Aici S^s și V^s sînt entropia și volumul soluției; temperatura T și presiunea P sînt aceleași pentru soluție și vapori.

Presupunem că vaporii sînt suficient de rarefiați și pot fi priviți ca un gaz ideal; presiunea vaporilor este mică. Pe această bază neglijăm în (95.1) termenii proporționali cu P, adică $P\,dV$ și $d\Omega$. Vom considera mai întîi că toate derivatele sînt luate la temperatură constantă. Atunci obținem din (95.1)

$$N_1^s\, d\mu_1 + N_2^s\, d\mu_2 = 0. \tag{95.2}$$

Pe de altă parte, pentru faza gazoasă avem

$$\mu_1^g = T \ln P_1 + \chi_1(T)$$

$$\mu_2^g = T \ln P_2 + \chi_2(T).$$

Aici P_1 și P_2 sînt presiunile parțiale ale celor două componente ale vaporilor. Diferențiind aceste expresii (la T = const.), găsim

$$d\mu_1^g = T\, d\ln P_1, \quad d\mu_2^g = T\, d\ln P_2.$$

Înlocuind aceste relații în (95.2), obținem

$$N_1^s\, d\ln P_1 + N_2^s\, d\ln P_2 = 0 \tag{95.3}$$

Introducem concentrația ξ a soluției ca raportul numărului de particule ale primei componente față de numărul total de particule

$$\xi = \frac{N_1^s}{N_1^s + N_2^s}$$

și în mod analog pentru concentrația x a vaporilor. Presiunile parțiale P_1 și P_2 sînt egale cu produsul presiunii totale P a vaporilor cu concentrația componentelor corespunzătoare, adică $P_1 = xP$, $P_2 = (1-x)P$. Înlocuind toate acestea în (95.3) și împărțind această ecuație la numărul total de particule $N = N_1^s + N_2^s$ din soluție, găsim

$$\xi\, d\ln Px + (1-\xi)\, d\ln P(1-x) = 0$$

de unde

$$d\ln P = \frac{x-\xi}{x(1-x)}\, dx$$

sau

$$\xi = x - x(1-x)\frac{\partial \ln P}{\partial x}. \tag{95.4}$$

Această ecuație leagă concentrația soluției și a vaporilor cu dependența presiunii vaporilor de concentrația acestora.

Se mai poate obține încă o relație generală examinînd dependența de temperatură a mărimilor respective. Să scriem condiția de egalitate a potențialelor chimice în vapori și soluție pentru una din componente, să spunem prima,

$$\mu_1^g = \frac{\partial \Phi^s}{\partial N_1^s}.$$

Împărțind ambii membri ai egalității prin T și reamintindu-ne că derivata în raport cu numărul de particule se calculează la temperatură constantă, scriem

$$\frac{\mu_1^g}{T} = \frac{\partial}{\partial N_1^s}\frac{\Phi^s}{T}.$$

Să derivăm total în raport cu T această relație. În acest caz putem considera, cu suficientă precizie, că potențialul termodinamic al fazei condensate (soluția) nu depinde de presiune.

Observînd de asemenea că derivata parțială în raport cu temperatura

$$\frac{\partial}{\partial T}\frac{\Phi}{T} = -\frac{1}{T^2}\left(\Phi - T\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right) = -\frac{W}{T^2},$$

obținem următoarea relație

$$T^2\frac{\partial \ln P_1}{\partial T} = w_1^g - \frac{\partial W^s}{\partial N_1^s}. \tag{95.5}$$

Aici w_1^g este funcția termică moleculară a gazului primei componente: derivata $\partial W^s/\partial N_1^s$ determină variația funcției termice a soluției atunci cînd adăugăm o moleculă din această componentă. Mărimea care se află în membrul drept al egalității (95.5) reprezintă deci căldura absorbită la trecerea unei particule a primei componente, din soluție în vapori.

În cazul în care prima componentă ar fi pură, ecuația (95.5) se transformă în ecuația obișnuită Clapeyron-Clausius

$$T^2\frac{\partial \ln P_{10}}{\partial T} = w_1^g - w_1^l$$

unde P_{10} este presiunea vaporilor primei substanțe pure, w_1^g fiind funcția ei termică moleculară în stare lichidă. Scăzînd această egalitate membru cu membru din ecuația (95.5), obținem în sfîrșit următoarea relație

$$T^2\frac{\partial}{\partial T}\ln\frac{P_1}{P_{10}} = -q_1 \tag{95.6}$$

unde $q_1 = \frac{\partial W^s}{\partial N_1^s} - w_1^l$ este căldura moleculară de diluție, adică cantitatea de căldură absorbită cînd o particulă a primei substanțe trece din lichid în soluție. O relație complet analogă se poate scrie și pentru a doua componentă.

§ 96. Inegalități termodinamice pentru soluții

În § 21 s-a arătat că sistemul termodinamic există numai în acele stări n care sînt îndeplinite anumite condiții — așa-numitele inegalități termodinamice. Aceste condiții au fost, totuși, introduse pentru corpuri compuse din același tip de particule. Să trecem acum la un studiu analog pentru soluții, considerînd însă că avem în amestec numai două substanțe.

În § 21 am folosit drept condiție de echilibru nu condiția de maxim a entropiei unui sistem izolat, ci o altă condiție, care este echivalentă cu aceasta și care cere ca lucrul minim necesar pentru ca o mică parte a unui corp să treacă din starea de echilibru într-o stare vecină să fie pozitiv.

Vom proceda acum în același mod. Izolăm din soluție o mică parte; numărul de particule ale solventului și solvatului din această parte le notăm cu N și n. În stare de echilibru, temperatura, presiunea și concentrația în această parte a corpului sînt egale cu mărimile respective din restul soluției (care joacă rolul de mediu exterior). Să determinăm lucrul minim care trebuie efectuat pentru ca partea izolată să conțină N particule de solvent, în timp ce temperatura, presiunea și numărul de particule ale solvatului să varieze respectiv cu δT, δP și δn față de valorile lor de echilibru.

Lucrul efectuat va fi minim dacă procesul este reversibil. Lucrul furnizat de sursa exterioară este egal în acest caz cu variația energiei sistemului, adică

$$\delta R_{min} = \delta E + \delta E_0$$

(mărimile fără indice se referă la partea izolată, iar cele cu indicele zero se referă la restul sistemului). Înlocuim δE_0 prin expresia sa în funcție de variabilele independente

$$\delta R_{min} = \delta E + T_0 \delta S_0 - P_0 \delta V_0 + \mu_0' \delta n_0$$

unde μ_0' este potențialul chimic al solvatului în mediu; numărul de particule ale solventului nu se schimbă în procesul examinat și deci nu este necesar să scriem un termen analog pentru solvent[1]. Din reversibilitatea procesului rezultă că $\delta S_0 = -\delta S$, iar din conservarea volumului și a cantității totale de solvat pentru întreaga soluție avem: $\delta V = -\delta V_0$, $\delta n = -\delta n_0$. Substituind aceste variații, găsim în final pentru lucrul căutat

$$\delta R_{min} = \delta E - T_0 \delta S + P_0 \delta V - \mu_0' \delta n. \qquad (96.1)$$

În acest fel condiția de echilibru pentru o parte mică a corpului poate fi înlocuită cu inegalitatea

$$\delta E - T_0 \delta S + P_0 \delta V - \mu_0' \delta n > 0. \qquad (96.2)$$

---

[1] Diferențiala energiei mediului (la N constant) este

$$dE = T_0\, dS - P_0\, dV + \mu_0'\, dn_0.$$

Deoarece mărimile T_0, P_0, μ_0 pot fi considerate constante, integrarea acestei relații va da o relație analogă între variațiile finite ale mărimilor E_0, S_0, V_0, n_0.

A nu se confunda μ_0 cu potențialul chimic al solvatului pur!

Ca și în § 21, mai departe vom renunța la indicele zero pentru coeficienții care înmulțesc abaterile parametrilor de la valoarea lor de echilibru; vom înțelege întotdeauna că aceste mărimi au valorile de echilibru.

Dezvoltăm acum δE în serie după puterile lui δV, δS și δn (E este considerat ca funcție de V, S și n). Cu precizie pînă la termeni de ordinul doi avem

$$\delta E=\frac{\partial E}{\partial S}\,\delta S+\frac{\partial E}{\partial V}\,\delta V+\frac{\partial E}{\partial n}\,\delta n+\frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\,\delta S^2+\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\,\delta V^2+\frac{\partial^2 E}{\partial n^2}\,\delta n^2+\right.$$
$$\left.+2\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V}\,\delta S\,\delta V+2\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial n}\,\delta S\,\delta n+2\frac{\partial^2 E}{\partial V\,\partial n}\,\delta V\,\delta n\right].$$

Dar

$$\frac{\partial E}{\partial V}=-P,\quad \frac{\partial E}{\partial S}=T,\quad \frac{\partial E}{\partial n}=\mu'.$$

Prin urmare substituind δE în (96.2), termenii de primul ordin se reduc și obținem

$$2\delta R_{min}=\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\,\delta S^2+\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\,\delta V^2+\frac{\partial^2 E}{\partial n^2}\,\delta n^2+2\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V}\,\delta S\,\delta V+2\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial n}\,\delta S\,\delta n+$$
$$+2\frac{\partial^2 E}{\partial V\,\partial n}\,\delta V\,\delta n>0. \qquad (96.3)$$

Din teoria formelor pătratice se știe că pentru ca o formă cu trei variabile (în cazul de față δS, δV și δn) să fie întotdeauna pozitivă, coeficienții ei trebuie să satisfacă trei condiții, care pentru expresia (96.3) au forma

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial V\,\partial S} & \frac{\partial^2 E}{\partial V\,\partial n} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial n} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial n\,\partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial n\,\partial S} & \frac{\partial^2 E}{\partial n^2} \end{vmatrix}>0,\quad \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial V\,\partial S} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \end{vmatrix}>0,\quad \frac{\partial^2 E}{\partial S^2}>0. \qquad (96.4)$$

Înlocuind aici derivatele energiei E în raport cu V, S, n, putem scrie aceste condiții sub forma

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial P}{\partial V} & \frac{\partial P}{\partial S} & \frac{\partial P}{\partial n} \\ \frac{\partial T}{\partial V} & \frac{\partial T}{\partial S} & \frac{\partial T}{\partial n} \\ \frac{\partial \mu'}{\partial V} & \frac{\partial \mu'}{\partial S} & \frac{\partial \mu'}{\partial n} \end{vmatrix}<0,\quad \begin{vmatrix} \frac{\partial P}{\partial V} & \frac{\partial P}{\partial S} \\ \frac{\partial T}{\partial V} & \frac{\partial T}{\partial S} \end{vmatrix}<0,\quad \frac{\partial T}{\partial S}>0.$$

Acești determinanți pot fi scriși ca jacobieni

$$\frac{\partial(P,\,T,\,\mu')}{\partial(V,\,S,\,n)}<0,\quad \left(\frac{\partial(P,\,T)}{\partial(V,\,S)}\right)_n<0,\quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,\,n}>0. \qquad (96.5)$$

BCUIAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

A doua și a treia dintre aceste condiții ne dau inegalitățile deja cunoscute $(\partial P/\partial V)_{T,n}<0$ și $C_v>0$. În ceea ce privește prima condiție, ea poate fi transformată în felul următor:

$$\frac{\partial(P, T, \mu')}{\partial(V, S, n)} = \frac{\dfrac{\partial(T, P, \mu')}{\partial(P, T, n)}}{\dfrac{\partial(V, S, n)}{\partial(P, T, n)}} = \frac{\left(\dfrac{\partial\mu'}{\partial n}\right)_{P, T}}{\left(\dfrac{\partial(V, S)}{\partial(P, T)}\right)_n} < 0.$$

Conform, însă, celei de-a doua dintre condițiile (96.5), numitorul acestei fracții este negativ și rezultă

$$\left(\frac{\partial\mu'}{\partial n}\right)_{P, T} > 0. \tag{96.6}$$

Introducînd în locul lui n concentrația $c=n/N$, găsim (avînd în vedere că N este constant)

$$\left(\frac{\partial\mu'}{\partial c}\right)_{P,T} > 0. \tag{96.7}$$

În acest fel, în afară de inegalitățile $(\partial P/\partial V)_{T,c}<0$, $C_v>0$, în soluții este satisfăcută și inegalitatea (96.7).

Observăm că pentru soluțiile slabe $\partial\mu'/\partial c=T/c$, așa încît inegalitatea (96.7) este satisfăcută.

Un studiu aparte este necesar în cazul în care

$$\left(\frac{\partial\mu'}{\partial c}\right)_{P, T} = 0. \tag{96.8}$$

Această egalitate corespunde anulării primului dintre determinanții (96.4) (determinantul de ordinul trei). În acest caz, forma pătratică (96.3) se poate (în funcție de valorile lui δS, δV, δn) anula și pentru a găsi condițiile în care inegalitățile (96.2) sînt îndeplinite, este necesar să studiem termenii de ordin superior din dezvoltare.

Vom vedea, totuși, în paragraful următor că o astfel de stare reprezintă punctul critic al echilibrului a două faze lichide (două soluții de concentrații diferite), analog punctului critic al lichidului și vaporilor. Ca și acesta din urmă, punctul critic al soluțiilor este în realitate un punct singular al funcțiilor termodinamice ale substanței, în care nu se poate face dezvoltarea în serie regulată. Ne mărginim aici să spunem numai că dezvoltarea în serie conduce (cum se va face mai departe în § 152 pentru punctul critic al lichidului și vaporilor) la condițiile

$$\left(\frac{\partial^2\mu'}{\partial c^2}\right)_{P, T} = 0, \quad \left(\frac{\partial^3\mu'}{\partial c^3}\right)_{P, T} > 0, \tag{96.9}$$

care ar trebui satisfăcute împreună cu condiția (96.8).

§ 97. Curbe de echilibru

Starea unui corp format din același tip de particule este determinată de valorile a două mărimi oarecare, de exemplu P și T.

Pentru determinarea stării unui sistem cu două componente (amestec binar) este necesar să se dea trei mărimi, de exemplu, P, T și concentrația. Prin concentrație vom înțelege, în acest paragraf și în următoarele, raportul

cantității uneia dintre substanțele amestecului față de cantitatea totală a ambelor substanțe; vom nota concentrația cu x (evident, x poate lua valori între 0 și 1). Starea amestecului binar poate fi reprezentată printr-un punct în sistemul de coordonate tridimensional, pe axele căruia luăm valorile acestor trei mărimi (tot așa cum starea sistemului din particule identice era reprezentată printr-un punct în planul P, T).

Conform regulii fazelor, un sistem format din două componente nu poate avea mai mult de patru faze în contact. În acest mod, numărul gradelor de libertate ale unui astfel de sistem este egal cu doi pentru două faze, unul pentru trei faze și zero pentru patru faze. De aceea, stările în care se pot afla în echilibru două faze se reprezintă prin puncte care se află pe o suprafață în spațiul tridimensional; stările cu trei faze (punctele triple) — prin puncte care se află pe o curbă (numită *linia punctelor triple* sau *linia a trei faze*), iar stările cu patru faze sînt puncte izolate.

Reamintim (§ 81) că în cazul unui sistem cu o singură componentă, stările în care se află în echilibru două faze se reprezintă printr-o curbă pe diagrama P, T; fiecare punct al acestei curbe determină presiunea și temperatura ambelor faze (mărimi care sînt aceleași în ambele faze, ca urmare a condiției de echilibru). Punctele care se află de o parte și de alta a curbei reprezintă stări omogene ale corpului. Dacă pe axele de coordonate luăm temperatura și volumul, atunci echilibrul fazelor se reprezintă printr-o curbă al cărei interior reprezintă stări în care se produce separarea în două faze și reprezintă punctele de intersecție ale dreptei T=const. cu curba de echilibru.

O situație asemănătoare are loc și pentru amestecuri. Dacă pe axele de coordonate se reprezintă valorile lui P, T și ale potențialului chimic al uneia din componente (adică mărimi care au aceeași valoare în fazele în contact), atunci echilibrul a două faze se reprezintă printr-o suprafață ale cărei puncte determină P, T și μ pentru ambele faze în echilibru. În cazul prezenței a trei faze, punctele care reprezintă echilibrul lor (punctele triple), se vor afla la intersecția celor două suprafețe de echilibru, adică pe o curbă care este curba punctelor triple.

Totuși, folosirea variabilelor P, T, μ este incomodă și în cele ce urmează vom folosi drept variabile independente, mărimile P, T, x. În aceste variabile, echilibrul a două faze se reprezintă printr-o suprafață ale cărei puncte de intersecție cu dreapta P=const., T=const. reprezintă stările fazelor în contact la P și T date (adică determină concentrațiile acestor faze, care, evident, pot fi diferite pentru cele două faze). Punctele care se află pe această dreaptă între două puncte de intersecție, sînt stări în care corpul omogen este instabil și unde, din acest motiv, se produce separarea în două faze (reprezentate prin punctele de intersecție).

Mai departe vom reprezenta de obicei diagrame bidimensionale, luînd pe axele de coordonate P și x sau T și x; în aceste coordonate se pot desena curbele de intersecție ale suprafeței de echilibru cu planele de temperatură sau presiune constantă. Aceste curbe le vom numi *curbe de echilibru*.

Să examinăm punctele curbei de echilibru, în care concentrațiile în cele două faze sînt egale. Sînt posibile atunci două cazuri: 1) într-un astfel de punct toate celelalte proprietăți ale ambelor faze devin aceleași, adică fazele devin identice; 2) într-un astfel de punct continuă să existe cele două faze diferite. În primul caz punctul se numește *critic*, iar în al doilea caz *punct de concentrații egale*.

În apropierea punctului critic curba de echilibru are forma reprezentată în fig. 20, sau o formă analogă, în care punctul critic K să fie un punct de minim (pe axa absciselor se ia x, iar pe axa ordonatelor P sau T; curba este întotdeauna intersecția suprafeței de echilibru cu planele corespunzătoare temperaturii constante sau presiunii constante). Punctele care se află în interiorul acestei curbe (în domeniul haşurat) reprezintă domeniul stărilor în care se produce separarea în două faze; concentrațiile în aceste faze sînt determinate de punctele de intersecție ale acestei curbe cu dreapta orizontală corespunzătoare. În punctul K ambele faze coincid. Între două puncte oarecare din domeniul nehaşurat se poate efectua o trecere continuă pe orice cale care ocoleşte punctul critic.

După cum se vede din fig. 20, în apropierea punctului critic există stări unde cele două faze în echilibru au concentrații oricît de apropiate posibil, adică x şi $x+\delta x$. Pentru astfel de faze condiția de echilibru are forma

$$\mu(P, T, x)=\mu(P, T, x+\delta x).$$

unde μ este potențialul chimic al uneia dintre substanțele din amestec. De aici se vede (compară cu § 83), că în punctul critic trebuie să se îndeplinească condiția

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_{P,T}=0. \qquad (97.1)$$

Această condiție este echivalentă cu condiția (96.8); de aceea, ambele definiții ale punctului critic (aici şi în § 96) sînt echivalente. Reamintim că în (97.1) prin μ se înțelegea potențialul chimic al oricăreia din cele două substanțe din amestec. Totuşi, ambele condiții pe care le obținem dacă luăm în (97.1) unul sau altul dintre potențialele chimice, în realitate, sînt echivalente, lucru de care ne putem convinge uşor dacă observăm că fiecare dintre potențialele chimice este derivata lui Φ în raport cu numărul de particule respectiv, iar Φ este funcție omogenă de gradul întîi în raport cu numerele de particule ale ambelor componente.

Punctele critice formează, evident, o curbă oarecare pe suprafața de echilibru.

În apropierea punctului de concentrații egale, curbele de echilibru trebuie să aibă forma reprezentată pe fig. 21 (sau una asemănătoare, dacă punc-

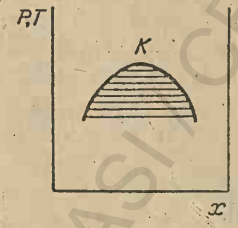


Fig. 20.

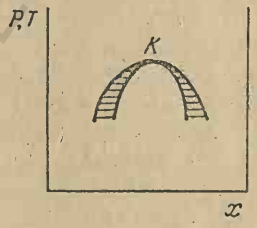


Fig. 21.

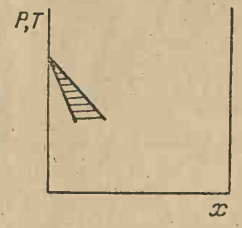


Fig. 22.

tul de concentrații egale K este un punct de minim). Ambele curbe sînt tangente în punctul de maxim (sau minim). Domeniul dintre cele două curbe reprezintă domeniul separării în faze. În punctul K concentrațiile ambelor faze, care se află în echilibru una cu alta, devin identice; totuşi, fazele conti-

nuă să existe ca faze diferite. Într-adevăr, se poate trece de la unul din cele două puncte care coincid în K la altul, numai intersectînd regiunea de separare în două faze. Ca și punctele critice, punctele de concentrații egale se află pe o anumită curbă de pe suprafața de echilibru.

Să examinăm acum proprietățile curbelor de echilibru pentru concentrații mici (adică atunci cînd una din substanțele din amestec este în cantitate mult mai mică decît cealaltă; x este apropiat de zero sau de unitate).

În § 89 s-a arătat că la concentrații mici (soluții slabe) diferența între temperaturile de echilibru ale fazelor soluției și substanței pure (la presiune fixată) este proporțională cu diferența concentrațiilor ambelor faze. Același lucru se poate spune și despre diferența presiunilor la una și aceeași temperatură. În afară de aceasta, în § 90 s-a arătat (de asemenea, la concentrații mici), că raportul concentrațiilor ambelor faze depinde numai de P și T și, de aceea, în vecinătatea lui $x=0$ acest raport poate fi considerat constant.

Din toate acestea rezultă că la concentrații mici curbele de echilibru au forma reprezentată în fig. 22, adică constau din două drepte care se intersectează pe axa ordonatelor (sau o formă analogă în cazul în care dreptele sînt dirijate în sus). Domeniul dintre cele două drepte este domeniul separării în faze. Domeniile de deasupra și cel de sub aceste drepte sînt domeniile de existență a uneia sau alteia dintre faze.

La începutul acestui paragraf am menționat deja că sistemul cu două componente se poate compune din trei faze în contact. În apropierea punctului triplu, curbele de echilibru au forma reprezentată în fig. 23. Toate cele trei faze au la echilibru aceeași presiune și temperatură. Astfel, punctele A, B, C, care determină concentrațiile acestei faze, se află pe aceeași dreaptă, paralelă cu axa absciselor. Punctul A, care determină concentrația primei faze în punctul triplu, este punctul de intersecție a curbelor *12* și *13* de echilibru al primei faze cu a doua și a primei cu a treia. Analog, punctele B și C corespund intersecțiilor curbelor *12* și *13* de echilibru a primei faze cu a doua și a doua cu a treia (punctul B) și curbelor *23* și *13* de echilibru a fazei a doua cu a treia și a primei cu a treia (punctul C). Punctele A, B, C sînt, evident, punctele de intersecție a unuia din planele P=const. sau T=const. cu cele trei curbe pe suprafața de echilibru; din cele trei curbe vom numi curba punctelor triple sau curba celor trei faze cea care corespunde punctului B. Domeniile *I*, *II* și *III* reprezintă domeniile fazelor separate: prima, a doua și a treia. Domeniul dintre cele două curbe *13* de sub dreapta ABC este domeniul de separare în prima și a treia fază, iar domeniile dintre ambele curbe *12* și ambele curbe *23* (de deasupra lui ABC) corespund primei faze și celei de-a doua și celei de-a doua și a treia fază. Domeniul *II* trebuie, evident, să se afle în întregime deasupra dreptei ABC (sau în întregime sub ABC). În punctele A, B și C curbele *12*, *13* și *23* se intersectează, în general vorbind, sub anumite unghiuri și nu formează o linie continuă. Direcțiile curbelor *12*, *13*, *23*, în sfîrșit, nu trebuie să fie obligatoriu de forma reprezentată pe fig. 23. Ceea ce este însă obligatoriu este faptul că curbele *12* și *23* și curbele *13* trebuie să se afle de o parte și de alta a dreptei ABC.

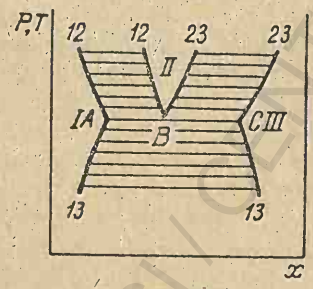


Fig. 23.

Dacă se proiectează o linie singulară oarecare de pe suprafaţa de echilibru pe care am studiat-o pe planul (P, T) atunci această proiecţie împarte planul în două părţi. În cazul liniei critice, pe una din aceste părţi se proiectează punctele corespunzînd la faze diferite şi punctele care corespund separării în aceste două faze. Pe cealaltă parte a liniei în planul (P, T) se vor proiecta punctele care reprezintă stări omogene şi nici unul nu va reprezenta

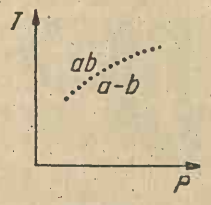


Fig. 24.

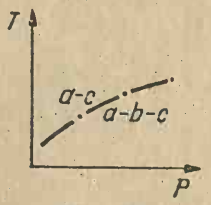


Fig. 25.

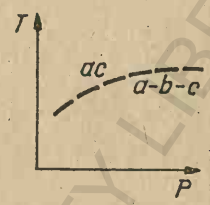


Fig. 26.

faze separate. În figura 24 linia punctată reprezintă proiecţia liniei critice pe planul (P, T). Literele a şi b înseamnă cele două faze. Simbolul a-b înseamnă că în această parte a planului se proiectează stările celor două faze şi stările unde aceste două faze se află în echilibru una cu alta. Simbolul ab înseamnă o fază în care se separă fazele a şi b deasupra punctelor critice.

Analog, proiecţia liniei trifazice împarte de asemenea planul (P, T) în două părţi. Figura 25 arată care puncte se proiectează în aceste părţi. Simbolul a-b-c înseamnă că aici se proiectează punctele care reprezintă stările fazelor a, b, c şi stările în care se produce separarea în fazele a şi b sau b şi c.

Figura 26 reprezintă aceeaşi proiecţie pentru linia concentraţiilor egale, iar figura 27 — linia de echilibru a fazelor substanţelor pure (adică punctele $x=0$ sau $x=1$); evident, ultima se află în întregime în planul (P, T). Litera b de pe fig. 27 înseamnă că în această parte a planului se proiectează punctele corespunzătoare numai stărilor fazei b. În cele ce urmează vom înţelege prin simbolurile a-b, a-b-c că litera b reprezintă faza cu concentraţie mai mare decît a, iar litera c reprezintă o fază cu concentraţia mai mare decît b[1].

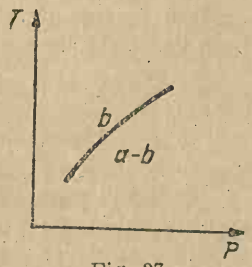


Fig. 27.

Remarcăm că cele patru tipuri de puncte singulare ale curbelor de echilibru (punct triplu, punct de concentraţii egale, punct critic şi punct al substanţelor pure) sînt patru tipuri posibile de maxime (sau de minime) ale acestor curbe.

Dacă una, oarecare, dintre faze are întotdeauna (adică independent de valorile lui P şi T) una şi aceeaşi compoziţie, atunci curbele de echilibru din apropierea punctelor examinate de noi se simplifică într-o anumită măsură. Exemple de astfel de faze sînt compuşii chimici ai celor-două componente sau fazele substanţelor pure, adică faze care au întotdeauna $x=0$ (sau $x=1$).

[1] Pentru a evita orice confuzie, subliniem că notaţia $a-b-c$ în cazul liniilor de egală concentraţie (spre deosebire de linia trifazică) este, într-o anumită măsură, convenţională: literele a şi c înseamnă aici stări care nu sînt faze diferite, deoarece ele nu pot exista niciodată simultan, una în contact cu alta.

Să considerăm forma curbelor de echilibru în prezența unei faze de compoziție constantă în apropierea punctului în care linia ce corespunde acestei faze se t[illegible]nină. Evident că aceste puncte trebuie să fie puncte de maxim sau de mini[illegible] ale curbelor de echilibru și, din acest motiv, se referă la tipul de puncte examinat în acest paragraf.

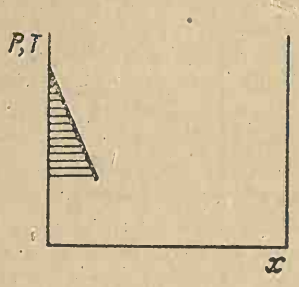


Fig. 28.

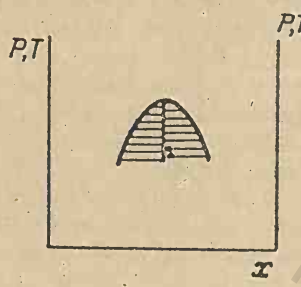


Fig. 29.

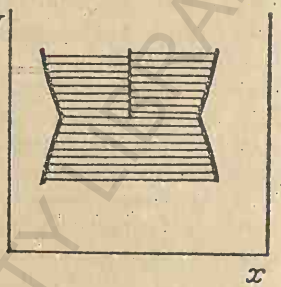


Fig. 30.

Dacă faza de compoziție constantă este faza substanței pure de concentrație $x=0$, atunci linia care îi corespunde coincide cu axa P sau T și se poate termina într-un punct de tipul reprezentat în fig. 28. În această figură s-a reprezentat forma curbei de echilibru în apropierea unui astfel de punct; una din dreptele din fig. 22 coincide cu axa ordonatelor.

Dacă una dintre faze reprezintă un compus chimic de compoziție determinată, atunci în apropierea punctului de concentrații egale curba de echilibru capătă forma reprezentată în fig. 29, adică domeniul interior de pe fig. 21 se transformă într-o dreaptă verticală.

Domeniile hașurate de ambele părți ale acestei drepte sînt domeniile de separare în două faze, una din ele fiind compusul chimic a cărui compoziție este determinată de această dreaptă. În punctul de maxim curba nu are punct singular (ca și cea din fig. 21).

Analog, în apropierea punctului triplu curbele de echilibru au forma arătată în fig. 30. Faza, care este un compus chimic, se reprezintă printr-o linie verticală, la care se reduce în acest caz domeniul *II* din fig. 23.

§ 98. Exemple de diagrame de stare

În acest paragraf vom enumera principalele tipuri de curbe de echilibru; spre deosebire de paragraful precedent, vom examina aici forma lor nu numai în apropierea punctelor singulare, ci și în întregime. Aceste curbe (numite și *diagrame de stare*) pot avea forme foarte variate, totuși, în majoritatea cazurilor, ele aparțin unuia din tipurile pe care le vom studia mai jos sau sînt o combinație a cîtorva dintre ele. Domeniile hașurate din toate aceste diagrame sînt întotdeauna domenii de separare a fazelor, iar domeniile nehașurate sînt cele care corespund stărilor omogene. Punctele de intersecție ale dreptelor orizontale cu curbele, care limitează domeniile de separare ale fazelor, determină compoziția fazelor în care (la P și T date) se produce separarea. Cantitățile relative ale ambelor faze se determină prin aceeași „regulă a levierului" despre care am menționat în § 81.

Pentru precizare, mai jos vom vorbi de diagrame T, x; același tip de diagrame sînt posibile și în coordonate P, x. Concentrația x se măsoară de-a lungul axei absciselor și variază în limitele de la 0 la 1.

1. Există două faze; fiecare dintre ele poate avea orice concentrație (adică ambele componente în ambele faze se amestecă în proporții arbitrare). În cazul cel mai simplu cînd curbele nu au nici un maxim sau minim (în afară de punctele substanței pure), diagrama de stare are forma reprezentată de fig. 31 (așa-numita *țigară*).

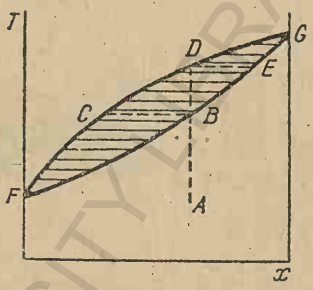


Fig. 31.

Să considerăm că una din faze este lichidă (domeniul de sub „țigară"), iar cealaltă este de vapori (domeniul de deasupra „țigării"); curba superioară a „țigării" se numește în acest caz curbă de condensare, iar cea inferioară — curbă de fierbere[1].

Dacă încălzim un amestec lichid de o anumită compoziție, atunci la temperatura determinată de intersecția dreptei verticale AD (corespunzătoare concentrației date) cu curba inferioară a „țigării" (punctul B), lichidul începe să fiarbă. Se formează vapori, a căror compoziție este determinată de punctul C, adică au concentrație mai mică decît lichidul. Concentrația lichidului care rămîne va fi, evident, mai mare și corespunzător va crește și punctul de fierbere. La încălzirea în continuare, punctul care reprezintă starea fazei lichide se va deplasa în sus pe curba inferioară, iar punctul care reprezintă vaporii se va deplasa în sus pe curba superioară. Fierberea încetează la diferite temperaturi în funcție de modul în care se desfășoară procesul. Dacă fierberea are loc într-un vas închis, astfel că toți vaporii formați rămîn tot timpul în contact cu lichidul, atunci, evident, lichidul se va evapora complet la o temperatură pentru care vaporii au o concentrație egală cu concentrația inițială a lichidului (punctul D). Astfel, în cazul de față începutul și sfîrșitul fierberii se produce la temperaturi care corespund intersecției dreptei verticale AD cu curbele inferioară și superioară ale „țigării". Dacă, din contră, vaporii sînt tot timpul îndepărtați (fierbere în vas deschis), atunci, în fiecare moment, numai vaporii proaspăt formați sînt în echilibru cu lichidul. Este evident că în acest caz fierberea va înceta în punctul de fierbere al substanței pure, la care compoziția gazului și lichidului este aceeași. Condensarea vaporilor în lichid are loc în mod asemănător.

O situație cu totul asemănătoare are loc cînd cele două faze sînt lichidul (domeniul de deasupra „țigării") și solidul (domeniul de sub „țigară").

2. Ambele componente se amestecă în ambele faze în proporții arbitrare (ca și în cazul precedent), dar există un punct de concentrații egale. În acest caz diagrama de stare are forma reprezentată pe fig. 32 (sau analog cu un minim). În punctul de concentrații egale ambele curbe au maxim sau minim și sînt tangente una la cealaltă.

Trecerea dintr-o fază în alta are loc în mod asemănător cu cel descris în cazul precedent, cu singura deosebire că procesul se poate termina (dacă una din faze se îndepărtează tot timpul — de exemplu, la fierberea unui

[1] Legile fierberii și condensării amestecurilor lichide au fost stabilite de *D. P. Konovalov* (1884).

lichid într-un vas deschis) nu numai în punctul substanței pure, ci și în punctul de concentrații egale. Dacă compoziția corespunde acestui punct particular, tranziția are loc în întregime la aceeași temperatură[1].

3. Există două faze — lichid și gaz, în care ambele componente se amestecă arbitrar și există un punct critic. Diagrama de stare este prezentată în fig. 33 (K este punctul critic). Domeniul de la dreapta curbei corespunde

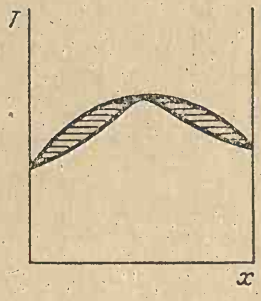


Fig. 32.

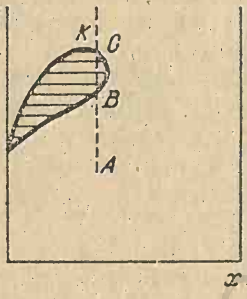


Fig. 33.

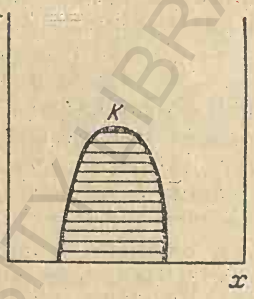


Fig. 34.

stării lichide, iar domeniul de la stînga corespunde vaporilor. Trebuie, totuși, reamintit că în prezența punctului critic, riguros vorbind, cele două faze — lichidă și gazoasă — se pot deosebi numai atunci cînd ambele se găsesc în echilibru una cu cealaltă.

O diagramă de acest tip conduce la următorul fenomen neobișnuit. Dacă un lichid, a cărui compoziție este reprezentată prin dreapta AC (trecînd la dreapta punctului K), este încălzit într-un vas închis, atunci după ce începe fierberea (în punctul B), pe măsură ce este încălzit mai departe, cantitatea de vapori va crește, dar începînd cu un anumit moment va descrește din nou pînă ce vaporii vor dispare complet în punctul C (acest fenomen se numește *condensare retrogradă*).

4. Două lichide se amestecă, dar nu în orice proporție. Diagrama de stare este reprezentată în fig. 34. La temperaturi superioare temperaturii critice din punctul K, componentele se amestecă în orice proporție. Sub această temperatură, componentele nu se amestecă în proporția corespunzătoare punctelor din regiunea hașurată. În acest domeniu se produce separarea în două amestecuri lichide, ale căror concentrații se determină prin punctele de intersecție corespunzătoare dreptelor orizontale cu curba de echilibru. Sînt posibile diagrame asemănătoare, dar în care punctul K este un punct de minim și, de asemenea, cazuri în care există două puncte critice: superior și inferior, astfel că domeniul de separare în două faze (două soluții) este mărginit de o curbă închisă.

5. În stare lichidă (sau gazoasă) ambele componente se amestecă în proporții arbitrare. În stare solidă (sau lichidă), ele nu se amestecă în proporții arbitrare (miscibilitate limitată). În acest caz există un punct triplu. Depinzînd de faptul dacă temperatura punctului triplu este mai mică decît temperaturile de echilibru ale fazelor componentelor pure (punctele A și C) sau între ele (ea nu se poate afla, evident, deasupra acestora în ipotezele făcute de noi că în faza mai înaltă componentele se amestecă arbitrar), dia-

[1] Amestecul care corespunde concentrațiilor egale se numește *azeotrop*.

gramele de stare au forma reprezentată în fig. 35 și 36. De exemplu, să presupunem că faza cu miscibilitate nelimitată este cea lichidă și cea cu miscibilitate limitată cea solidă. Domeniul de deasupra curbelor ABC (fig. 35) sau ADC (fig. 36) este domeniul stării lichide; domeniul din stînga curbei ADF și cel din dreapta curbei CEG (fig. 35) sau ABF sau CEG (fig. 36) sînt dome-

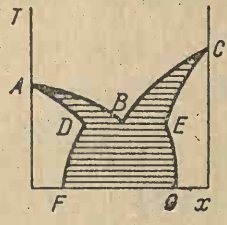


Fig. 35.

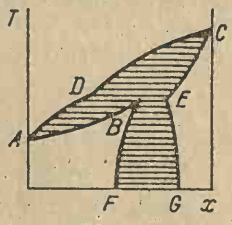


Fig. 36.

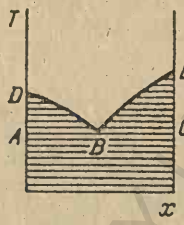


Fig. 37.

niile fazelor solide omogene (soluții solide). În punctul triplu (a cărui temperatură corespunde dreptei DBE) se găsesc în echilibru lichidul și două soluții solide cu concentrații diferite. Punctul B (de pe fig. 35) se numește *punct eutectic*. Amestecul lichid cu concentrația corespunzătoare acestui punct îngheață în întregime la această concentrație (în timp ce pentru alte concentrații sublimează amestecul solid cu concentrația diferită de cea a lichidului). Domeniile ADB și CBE (fig. 35) și domeniile ADB și CDE (fig. 36) corespund separării în lichid și în una din fazele solide; domeniile $DEGF$ (fig. 35) și $BEGF$ (fig. 36) corespund separării în două faze solide.

Dacă în cazul unei diagrame de tipul celei din fig. 35, în starea solidă componentele nu se amestecă deloc, atunci diagrama de fază capătă forma celei din fig. 37. În regiunile hașurate de deasupra dreptei ABC se găsesc în echilibru faza lichidă mixtă cu una din fazele solide pure, iar sub ABC fazele solide ale celor două substanțe pure sînt în echilibru una cu alta. Pe măsură ce temperatura amestecului scade, una sau alta din substanțele pure vor sublima, după cum concentrația lichidului se află la dreapta sau la stînga punctului eutectic. Dacă temperatura scade și mai mult, compoziția lichidului va varia după curba DB sau EB și lichidul îngheață complet în punctul eutectic B.

6. În stare lichidă ambele componente se amestecă în proporții arbitrare. În stare solidă componentele nu se amestecă deloc, ci formează un compus chimic de compoziție determinată. Diagrama de stare este reprezentată pe fig. 38. Dreapta DE determină compoziția compusului chimic. Există două puncte triple, B și G, în care se află în echilibru faza lichidă, compusul chimic solid și faza solidă a unuia dintre componenții puri. Între punctele B și G se află punctul de concentrații egale (compară cu fig. 29). Se vede ușor, unde și în ce faze se produce separarea: în regiunea DBE — în faza lichidă și compusul chimic solid, sub dreapta CBE — în compusul chimic și una din substanțele solide pure etc. Înghețarea lichidului se termină în unul din punctele eutectice G sau B, după cum concentrația lichidului se află la dreapta sau la stînga dreptei DE.

7. În stare lichidă ambele componente se amestecă în proporții arbitrare, dar în stare solidă ele nu se amestecă nicidecum, ci formează un compus chimic, care totuși se descompune la o anumită temperatură, înainte

să aibă loc topirea. Dreapta care determină compoziția acestui compus nu se poate termina într-un punct de concentrații egale, așa cum a fost mai sus, deoarece ea nu atinge punctul de topire. De aceea, ea se poate termina într-un punct triplu de tipul celui reprezentat în fig. 30 din § 97 (punctul *A* din fig. 39). În figura 39, reprezentînd forma posibilă a diagramei de stare pentru acest caz, se vede ușor în care faze se produce separarea în diferitele puncte ale domeniului haşurat.

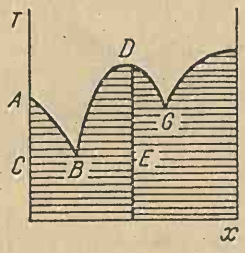


Fig. 38.

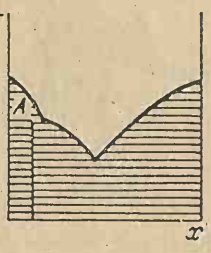


Fig. 39.

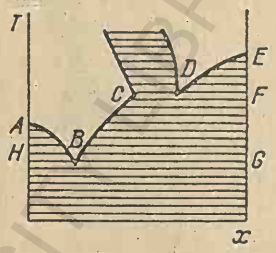


Fig. 40.

8. În stare solidă, componentele nu se amestecă, iar în stare lichidă se amestecă numai în anumite proporții. În acest caz există două puncte triple în care se află în echilibru lichidul cu cele două substanțe solide pure (punctul *B* pe fig. 40) și una din substanțele pure cu două faze lichide amestecate, de diferite concentrații (punctul *D*). Regiunile nehașurate de deasupra curbei *ABC* și *DE* reprezintă stări lichide cu concentrații diferite; regiunea hașurată de deasupra lui *CD* este domeniul de separare în două faze lichide; domeniul *DEF* corespunde separării în lichid și una din substanțele solide pure etc.

§ 99. Intersecția curbelor singulare de pe suprafața de echilibru

Cele patru tipuri de curbe pe care le-am analizat în § 97 (critice, trifazice, de concentrații egale și substanțe pure) se află pe una și aceeași suprafață (suprafața de echilibru). Deci, în general, ele se intersectează una cu alta. Să examinăm acum cîteva proprietăți ale punctelor de intersecție a acestor linii.

Se poate arăta că două linii critice nu se pot intersecta una cu alta. De asemenea, nu este posibil ca două linii de concentrații egale să se intersecteze. Nu vom da aici demonstrația acestor afirmații.

Să enumerăm acum (din nou fără demonstrație) proprietățile celorlalte puncte de intersecție. Toate aceste proprietăți rezultă aproape direct din proprietățile generale ale curbelor de echilibru examinate în § 97. Pe figuri vom reprezenta proiecțiile liniilor care se intersectează în planul *P*, *T* (v. § 97). Forma lor este, desigur, foarte arbitrară. Linia punctată înseamnă, peste tot, linia punctelor critice; linia continuă este linia echilibrului fazelor substanțelor pure; linia întreruptă este linia concentrațiilor egale și, în sfîrșit, linia formată din liniuțe și puncte este linia celor trei faze. Literele au aceleași semnificații ca și în figurile 24—27 din § 97.

În punctul de intersecție a liniei critice cu linia substanței pure (fig. 41, a) ambele aceste linii se termină. De asemenea, se termină la intersecție linia critică cu cea trifazică (fig. 41, b). La intersecția liniei substanței pure cu linia concentrațiilor egale se termină numai ultima (fig. 41, c). În acest caz, cele două curbe sînt tangente. Același lucru se petrece și în cazul intersecției liniei de concentrații egale cu cea critică (fig. 41, d) și cea trifazică (fig. 41, e). În ambele aceste cazuri linia concentrațiilor egale se termină în punctul de intersecție, unde aceste curbe sînt tangente.

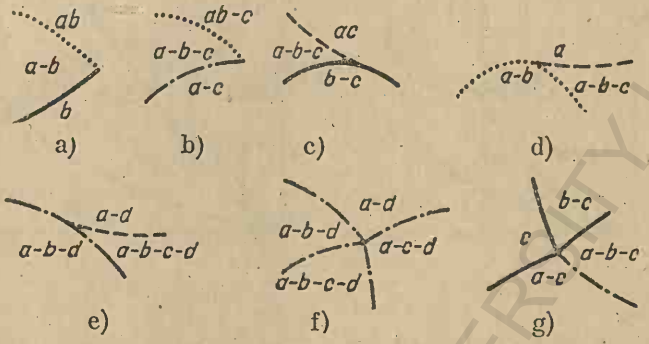


Fig. 41.

Punctul de intersecție a liniilor trifazice (fig. 41, f) este un punct cvadruplu, adică punctul de echilibru a patru faze. În punctul de intersecție converg patru linii trifazice, care corespund echilibrului a cîte trei din cele patru faze.

În sfîrșit, punctul de intersecție a liniilor substanțelor pure cu cea trifazică (fig. 41, g) trebuie, evident, să fie punctul de intersecție a liniei trifazice cu toate celelalte trei linii de echilibru a fazelor substanțelor pure (care corespund echilibrului între fiecare două din cele trei faze ale substanței pure).

§ 100. Gaz și lichid

Să studiem acum mai în amănunt echilibrul fazelor lichidă și gazoasă, care sînt formate din două componente.

La temperaturi suficient de înalte (cînd T este mare față de energia medie de interacție a moleculelor) toate substanțele se amestecă în proporție arbitrară. Deoarece, pe de altă parte, la aceste temperaturi substanța se prezintă sub forma gazoasă, atunci se poate spune că în faza gazoasă toate substanțele se pot amesteca în proporții arbitrare (cu toate acestea, în prezența liniilor critice, cînd diferența între lichid și gaz devine într-un anumit sens convențională, devine convențională și această formulare).

În stare lichidă anumite substanțe se amestecă în proporții arbitrare, iar altele nu în orice proporție (lichide cu miscibilitate limitată).

În primul caz, cînd ambele componente se amestecă în proporții arbitrare în cele două faze, diagramele de stare nu au puncte triple, deoarece sistemul nu poate avea mai mult de două faze. (Toate stările lichide sînt într-o fază și același lucru este adevărat pentru faza gazoasă). Să examinăm proiecția liniilor singulare ale suprafeței de echilibru pe planul (P, T). Avem

două linii de echilibru al fazelor substanțelor pure (adică pentru concentrații în ambele faze $x=0$ sau $x=1$). Una din aceste linii se află chiar în planul (P, T), iar cealaltă într-un plan paralel cu acesta, așa încît proiecția este identică cu linia însăși. Fiecare dintre aceste linii se termină într-un anumit punct, care este punctul critic pentru faza corespunzătoare substanței pure. În aceste puncte liniile critice încep și se termină (în punctul de intersecție

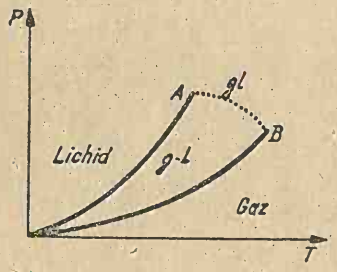


Fig. 42.

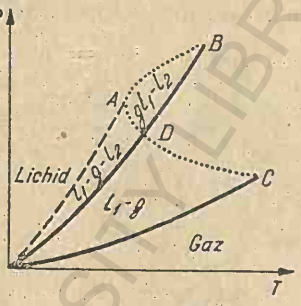


Fig. 43.

a liniei critice cu linia substanței pure, ambele se sfîrșesc; v. § 99). În acest fel, proiecția tuturor acestor linii pe planul (P, T) are forma reprezentată în fig. 42 (sînt folosite aceleași notații ca și în §§ 97, 99). Literele g și l au aceeași semnificație ca și literele a, b, c pe figurile §§ 97, 99: g înseamnă gaz, iar l — lichid, în regiunile g și l se proiectează stările gazoasă și lichidă, în domeniul g-l sînt proiectate ambele faze, împreună cu stările în care are loc separarea în lichid și gaz; deasupra liniei critice diferența între lichid și gaz dispare.

Dacă, în afară de aceasta, există și linia de concentrații egale, atunci proiecția în planul (P, T) are forma reprezentată în fig. 43. Proiecția liniei de concentrații egale se află deasupra liniei care pleacă din originea sistemului de coordonate O și ajunge în punctul B (fig. 43) sau sub OC, dar nu între ele. Punctele de intersecție ale diferitelor linii sînt numai punctele A, B, C. Punctul D nu corespunde unei intersecții reale a liniei substanței pure cu linia critică și există numai în proiecție. Literele l_1 și l_2 de pe figuri se referă la faze lichide cu concentrații diferite. Deasupra liniei de concentrații egale există o singură fază lichidă[1].

Toate aceste proprietăți ale liniilor singulare din planul (P, T) devin evidente dacă considerăm diagramele de stare ce corespund secțiunilor suprafeței de echilibru cu plane de diferite temperaturi (sau presiuni). Astfel, secțiunile care corespund presiunilor pînă la cea din punctul B, și presiunilor între punctele A și B pe fig. 42, dau diagrame de stare care sînt reprezentate în fig. 31 și, respectiv, 33. În figura 44 sînt reprezentate secțiunile pentru o serie de temperaturi succesive care apar în fig. 43 (temperaturile T_A, T_B, T_C corespund punctelor A, B, C), regiunea de separare în două faze se „rupe" în punctul concentrațiilor egale, ceea ce are ca rezultat crearea a două puncte critice; apoi dispar treptat, reducîndu-se la un punct de pe axa ordonatelor,

[1] Deoarece nu ne interesează fazele solide, pe toate diagramele P, T, liniile în discuție sînt trasate convențional ca și cum ar pleca din origine și nu ar avea loc nici o solidificare.

mai întîi una din regiunile haşurate şi apoi a doua. Pe figura 45 sînt reprezentate pentru acelaşi caz, secţiuni pentru o serie de presiuni.

Dacă în starea lichidă ambele componente au miscibilitate limitată, atunci există linia trifazică. Această linie se termină într-un anumit punct în care se intersectează cu linia critică care iese din acelaşi punct. În figurile 46 şi 47 se reprezintă două tipuri esenţial diferite de diagrame (proiecţii P, T),

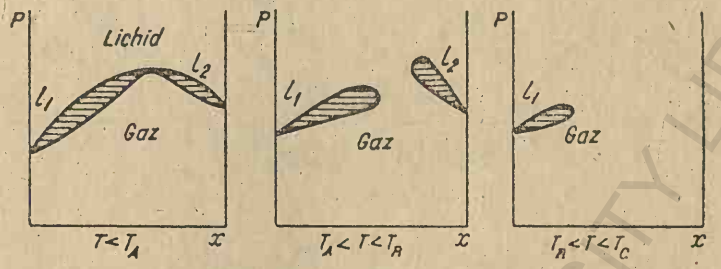


Fig. 44.

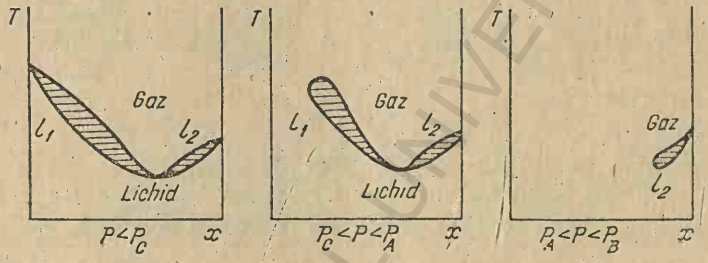


Fig. 45.

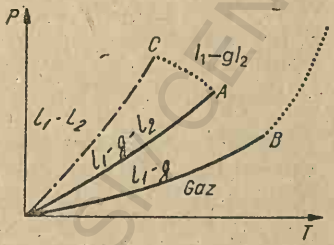


Fig. 46.

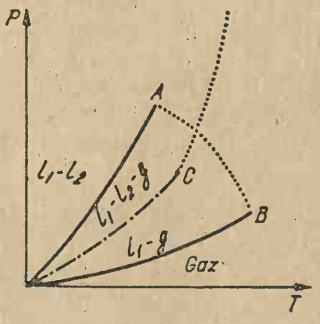


Fig. 47.

care pot avea loc în acest caz. Ele diferă prin aceea că în fig. 46 proiecţia liniei trifazice trece deasupra ambelor linii ale substanţelor pure, iar în fig. 47 — între acestea (sub ambele linii ale substanţelor pure, linia celor trei faze nu poate trece, deoarece în starea gazoasă ambele componente se ames-

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ LIBRARY

tecă în proporții arbitrare). În ambele cazuri există două linii critice, una dintre ele mergînd spre presiuni mari.

În figurile 48 și 49 se reprezintă o serie de secțiuni succesive cu planele (P, x) și (T, x) pentru cazul reprezentat pe fig. 46.

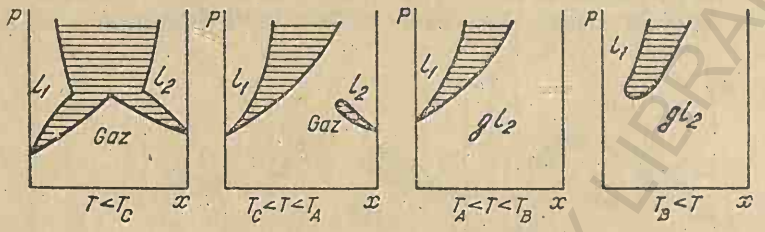


Fig. 48.

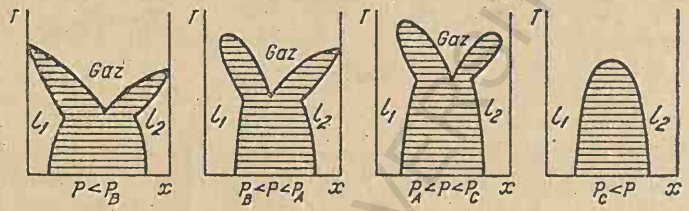


Fig. 49.

În concluzie, subliniem că exemplele de diagrame P, T pe care le-am studiat în acest paragraf nu sînt decît cele mai tipice pentru echilibrul fazelor lichide și gazoase, însă ele sînt departe de a fi singurele posibile.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL X

REACȚII CHIMICE

§ 101. Condiția de echilibru chimic

Reacția chimică care are loc într-un amestec de substanțe duce, în final la stabilirea stării de echilibru în care cantitatea de substanță ce ia parte la reacție rămîne constantă. Despre acest caz de echilibru termodinamic se vorbește ca despre *echilibru chimic*. În general vorbind, fiecare reacție chimică se desfășoară în ambele direcții; pînă la atingerea echilibrului, una din direcții predomină asupra celeilalte, iar la echilibru cele două reacții contrare se desfășoară cu astfel de viteze încît numărul total de particule din fiecare substanță care reacționează rămîne neschimbat. Obiectul termodinamicii, aplicată la reacții chimice, constă numai în studiul echilibrului chimic, nu și al mersului reacției care duce la acest echilibru.

Esențial este faptul că echilibrul chimic nu depinde de modul (și în ce condiții) în care s-a produs reacția[1]; el depinde numai de acele condiții în care se găsește amestecul de substanțe ce reacționează în stare de echilibru. De aceea, pentru deducerea condiției de echilibru chimic putem face orice ipoteză asupra modului cum se desfășoară reacția.

Mai întîi de toate să stabilim modul de scriere a reacției. După cum se știe, reacțiile chimice se scriu sub forma unor egalități simbolice, care au forma (dacă trecem toți termenii într-un singur membru)

$$\Sigma \nu_i A_i = 0 \qquad (101.1)$$

unde A_i sînt simbolurile chimice ale substanțelor reactante, iar coeficienții ν_i sînt numere întregi pozitive sau negative. De exemplu, în cazul reacției $2H_2+O_2=2H_2O$ sau $2H_2+O_2-2H_2O=0$ coeficienții sînt: $\nu_{H_2}=2$, $\nu_{O_2}=1$, $\nu_{H_2O}=-2$.

Presupunem că reacția are loc la temperatură și presiune constante. În astfel de procese, potențialul termodinamic al sistemului tinde către un minim. Prin urmare, la echilibru potențialul trebuie să aibă cea mai mică valoare posibilă (la P și T date). Să notăm cu $N_1, N_2, \ldots$ numărul de particule ale substanțelor care participă la reacție. Atunci condiția necesară de minim

[1] În particular, el nu depinde de faptul că s-a produs în prezența unor catalizatori sau nu.

a lui Φ se poate scrie sub forma egalității cu zero a derivatei totale a lui Φ (la P și T date), în raport cu unul dintre N_i, să spunem N_1,

$$\frac{\partial\Phi}{\partial N_1}+\frac{\partial\Phi}{\partial N_2}\frac{dN_2}{dN_1}+\frac{\partial\Phi}{\partial N_3}\frac{dN_3}{dN_1}+\ldots=0.$$

Variațiile numerelor de particule N_i în timpul reacției sînt legate unele de altele prin ecuația reacției: este clar că dacă N_1 variază cu ν_1, atunci fiecare dintre numerele N_i vor varia cu ν_i. Cu alte cuvinte, putem scrie că $dN_i=\nu_i\,dN_1/\nu_1$ sau $dN_i/dN_1=\nu_i/\nu_1$. De aceea, egalitatea precedentă se poate scrie sub forma

$$\sum_i\frac{\partial\Phi}{\partial N_i}\frac{\nu_i}{\nu_1}=0.$$

În sfîrșit, substituind $\partial\Phi/\partial N_i=\mu_i$ și simplificînd cu ν_1, obținem

$$\sum_i\nu_i\mu_i=0. \tag{101.2}$$

Aceasta este condiția căutată a echilibrului chimic. Pentru a o scrie trebuie ca în ecuația reacției chimice să înlocuim simbolurile A_i prin potențialele chimice corespunzătoare μ_i. În cazul în care în amestec sînt posibile cîteva reacții diferite, condiția de echilibru va fi reprezentată de un sistem de mai multe ecuații de tipul (101.2). Fiecare dintre aceste ecuații se scrie după metoda indicată pe baza ecuației fiecăreia dintre reacțiile posibile.

Reamintim că ecuația (101.2) își păstrează forma și în acele cazuri în care substanțele reactante sînt distribuite sub forma unor substanțe dizolvate în două faze diferite, care sînt în contact. Aceasta rezultă din faptul că, la echilibru, potențialele chimice ale fiecărei substanțe din cele două faze sînt egale între ele, în baza condiției de echilibru al fazelor.

§ 102. Legea acțiunii maselor

Să aplicăm condiția generală a echilibrului chimic, obținută în paragraful precedent, la reacții care se produc în mediul gazos, presupunînd că gazul este considerat ideal.

Potențialul chimic al fiecăruia dintre gazele din amestec este egal cu (v. § 93).

$$\mu_i=T\ln P_i+\chi_i(T) \tag{102.1}$$

unde P_i sînt presiunile parțiale ale gazului i din amestec, $P_i=c_iP$. Aici P este presiunea totală a amestecului, iar $c_i=N_i/N$ concentrația gazului respectiv, care se determină ca raportul numărului de molecule N_i ale gazului dat față de numărul total $N=\sum_i N_i$ de molecule din amestec.

Acum este ușor de scris condiția de echilibru chimic pentru reacții care au loc în amestec gazos. Substituind (102.1) în (101.2), găsim

$$\sum_i\nu_i\mu_i=T\sum_i\nu_i\ln P_{0i}+\sum_i\nu_i\chi_i=0$$

unde P_{0i} sînt presiunile parțiale ale gazelor în starea de echilibru chimic. Introducînd notația

$$K_p(T)=e^{-\frac{\Sigma\nu_i\chi_i}{T}} \tag{102.2}$$

obținem

$$\prod_i P_{0i}^{\nu_i}=K_p(T). \tag{102.3}$$

În locul lui P_{0i} se poate pune Pc_{0i}, unde c_{0i} sînt concentrațiile gazelor la echilibru chimic; obținem

$$\prod_i c_{0i}^{\nu_i}=P^{-\Sigma\nu_i}K_p(T)\equiv K_c(P, T). \tag{102.4}$$

Mărimea care se află în membrul drept al acestor egalități este funcție numai de temperatură și presiune și nu depinde de cantitățile inițiale de gaze care reacționează; această mărime se numește *constantă de echilibru chimic*, iar legea exprimată prin formulele (102.3) sau (102.4) se numește *legea acțiunii maselor*.

Dependența constantei de echilibru a reacției gazoase de presiune este determinată numai de factorul $P^{-\Sigma\nu_i}$ din partea dreaptă a formulei (102.4) (dacă cantitățile de substanțe care reacționează se exprimă prin presiunile lor parțiale, atunci constanta de echilibru în general nu depinde de presiune). Stabilirea dependenței de temperatură a acestei constante cere ipoteze suplimentare asupra proprietăților gazelor.

Astfel, dacă gazele au capacități calorice constante, atunci compararea expresiei (102.1) cu formula (43.3) pentru potențialul termodinamic al unui astfel de gaz arată că funcțiile $\chi_i(T)$ au forma

$$\chi_i(T)=\varepsilon_{0i}-c_{pi}T\ln T-T\zeta_i \tag{102.5}$$

unde c_{pi} este capacitatea calorică, iar ζ_i este constanta chimică a gazului. Substituind această expresie în (102.2), obținem următoarea formulă pentru constanta de echilibru

$$K_p(T)=e^{\Sigma\nu_i\zeta_i}T^{\Sigma c_{pi}\nu_i}e^{-\Sigma\nu_i\varepsilon_{0i}/T}. \tag{102.6}$$

Această constantă depinde de temperatură în esență după o lege exponențială.

Legea acțiunii maselor este adevărată și pentru reacții între substanțe dizolvate, numai dacă soluția poate fi considerată slabă. Într-adevăr, potențialul chimic al fiecăreia dintre substanțele dizolvate are forma

$$\mu=T\ln c_i+\psi_i(P, T). \tag{102.7}$$

Aici concentrația c_i se determină ca raportul numărului de particule ale substanței dizolvate date față de numărul de particule ale solventului ($c_i=n_i/N$). Substituind (102.7) în condiția de echilibru (101.2), găsim prin aceeași metodă

$$\prod_i c_{0i}^{\nu_i}=K(P, T) \tag{102.8}$$

unde constanta de echilibru

$$K(P, T)=\exp\left(-\frac{\Sigma\nu_i\psi_i}{T}\right). \tag{102.9}$$

Spre deosebire de reacțiile care au loc în gaze, în cazul de față dependența de presiune a constantei de echilibru este nedeterminată.

Dacă, în afară de gaze sau substanțe dizolvate, la reacție participă și alte substanțe care se află în fază condensată pură (adică neamestecată cu alte substanțe), de exemplu corpuri solide pure, atunci condiția de echilibru duce din nou la legea acțiunii maselor. În acest caz, deoarece potențialul chimic al fazelor pure depinde numai de presiune și temperatură, partea stîngă a acestei ecuații nu va conține factori care se referă la fazele pure, adică produsul concentrațiilor gazelor (sau soluțiilor) trebuie să fie scris ca și cum solidul nu ar fi prezent. Acesta din urmă va afecta numai dependența de temperatură a constantei de echilibru.

Dacă la reacție participă numai gaze și corpuri solide, atunci — datorită faptului că presiunea gazelor este comparativ mică — se poate considera că potențialul chimic al corpurilor solide nu depinde de presiune și dependența constantei de echilibru de presiune rămîne aceeași ca și în (102.4). În acest caz, se înțelege că suma $\Sigma\nu_i$ de la exponentul presiunii se va referi la suma coeficienților din ecuația reacției numai pentru substanțele gazoase.

În sfîrșit, legea acțiunii maselor este adevărată de asemenea și pentru reacții din soluții slabe, la care participă alături de substanțele dizolvate și solventul. Într-adevăr, cînd substituim potențialul chimic al solventului în condiția de echilibru chimic, putem neglija termenii mici care conțin concentrațiile, după care acesta se reduce la o mărime care depinde numai de temperatură și presiune. Vom obține din nou legea acțiunii maselor, iar în membrul ei stîng vor intra din nou numai concentrațiile substanțelor dizolvate dar nu și a solventului.

Probleme

1. Să se găsească gradul de disociere la temperaturi înalte a unui gaz biatomic; moleculele gazului sînt formate din atomi identici și în starea fundamentală nu au spin și nici moment cinetic.

Soluție. Este vorba despre reacția $A_2=2A$. În această problemă și în următoarele, prin indicii 1 și 2 vom nota substanțele în stare atomică (A) și respectiv moleculară (A_2) ale amestecului. Introducem gradul de disociere ca raportul $\alpha=N_1/2N_0$ al numărului de molecule disociate $N_1/2$ față de numărul total de molecule (care ar fi în gazul nedisociat) $N_0=N_2+N_1/2$. Conform legii acțiunii maselor (102.3) avem

$$\frac{P_2}{P_1^2}=\frac{N_2(N_1+N_2)}{PN_1^2}=\frac{1-\alpha^2}{4\alpha^2P}=K_p(T) \tag{1}$$

de unde

$$\alpha=[1+4PK_p(T)]^{-1/2}.$$

Constanta de echilibru K_p se obține introducînd în (102.6) valorile capacităților calorice: $c_{p1}=5/2$, $c_{p2}=9/2$ și constantele chimice

$$\zeta_1=\ln\left[g_1\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right], \qquad \zeta_2=\ln\left[\frac{I}{\hbar^6\omega}\left(\frac{m}{\pi}\right)^{3/2}\right]$$

[v. (45.4), (46.4), (49.9)], unde m este masa atomului A, g_1 ponderea statistică a stării fundamentale a atomului A [la temperaturi suficient de înalte $g_1=(2S+1)(2L+1)$, unde S, și L sînt respectiv spinul și momentul orbital ale atomului[1]. Ca rezultat găsim

$$K_p(T)=\frac{8I\pi^{3/2}}{g_1^2\omega m^{3/2}T^{1/2}}\,e^{\varepsilon_0/T} \tag{2}$$

unde $\varepsilon_0=2\varepsilon_{01}-\varepsilon_{02}$ este energia de disociere a moleculei.

[1] A se compara cu nota de la pag. 286.

2. Pentru același gaz biatomic care se disociază, se cere să se determine capacitatea calorică.

Soluție. Calculăm entropia gazului ca suma

$$S=N_1\left(c_{p1}+\frac{\varepsilon_{01}-\mu_1}{T}\right)+N_2\left(c_{p2}+\frac{\varepsilon_{02}-\mu_2}{T}\right)=N_1\left(c_{p1}+\frac{\varepsilon_{01}}{T}\right)+N_2\left(c_{p2}+\frac{\varepsilon_{02}}{T}\right)-(N_1+2N_2)\frac{\mu_1}{T}$$

[entropia fiecăreia din componente se exprimă prin potențialul chimic al acesteia conform cu (43.6) și (43.3), după care se folosește ecuația de echilibru $\mu_2=2\mu_1$]. Exprimînd N_1 și N_2 prin N_0 și α, scriem potențialul chimic sub forma

$$\mu_1=\varepsilon_{01}+T\ln P_1-c_{p1}T\ln T-\zeta_1 T,\quad P_1=\frac{2\alpha}{1+\alpha}P$$

și, înlocuind c_{p1} și c_{p2}, obținem

$$S=N_0\left[-\frac{1-\alpha}{T}\varepsilon_0+5\ln T+\frac{\alpha}{2}-2\ln\frac{\alpha}{1+\alpha}+\text{const.}\right] \qquad (3)$$

unde din nou s-a introdus energia de disociere ε_0, iar constanta conține toți termenii care nu depind de temperatură și care nu influențează asupra capacității calorice cerute $C_p=T(\partial S/\partial T)_p$. Din (1) calculăm derivata

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_P=-\frac{(1-\alpha^2)\alpha}{2}\frac{\mathrm{d}\ln K_p}{\mathrm{d}T}=\frac{(1-\alpha^2)\alpha}{2T}\left(\frac{\varepsilon_0}{T}+\frac{1}{2}\right)$$

[K_p din (2)]. Diferențiind acum entropia (3), obținem în final

$$C_p=\frac{N_0}{2}\left[9+\alpha+\alpha(1-\alpha^2)\left(\frac{\varepsilon_0}{T}+\frac{1}{2}\right)^2\right].$$

3. Să se determine dependența concentrației hidrogenului care se dizolvă într-un metal sub formă de atomi H, de presiunea gazului H_2 cu care metalul se află în contact.

Soluție. Privind procesul ca o reacție chimică $H_2=2H$, scriem condiția de echilibru sub forma $\mu_{H_2}=2\mu_H$; μ_{H_2} îl scriem ca potențialul chimic al gazului ideal; $\mu_{H_2}=T\ln P+\chi(T)$, iar μ_H ca potențialul chimic a substanței dizolvate în soluție: $\mu_H=T\ln c+\psi$. Avînd în vedere că ψ depinde slab de presiune (compară cu § 99), găsim că

$$c=\text{const.}\sqrt{P}.$$

§ 103. Căldura de reacție

Reacția chimică se produce cu absorbție sau cu degajare de căldură. În primul caz spunem că reacția este *endotermă*, iar în al doilea — *exotermă*. Este clar că dacă o reacție este exotermă, atunci reacția inversă acesteia este endotermă și invers.

Efectul termic al reacției depinde de condițiile în care ea se produce. De aceea, de exemplu, trebuie să deosebim efectele termice ale reacției care se produc la volum constant sau la presiune constantă (această diferență este de obicei nu prea mare).

Ca și în cazul calculului căldurii de dizolvare (§ 91), să determinăm mai întîi lucrul maxim care se poate obține pe baza reacției chimice.

Numim reacție „elementară" reacția între un set de molecule, definită prin ecuația reacției, și calculăm variația potențialului termodinamic al amestecului de substanțe care reacționează cînd un anumit număr δn, mic,

de reacții elementare au loc; pentru aceasta presupunem că reacția se produce la temperatură și presiune constante. Avem

$$\delta\Phi = \sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial N_i}\,\delta N_i = \sum_i \mu_i\,\delta N_i.$$

Variația numărului de molecule ale substanței i cu δn reacții elementare este, evident, egal cu $\delta N_i = -\nu_i \delta n$. În acest fel

$$\delta\Phi = -\delta n \sum_i \nu_i \mu_i. \tag{103.1}$$

Așa cum trebuie, la echilibru $\delta\Phi/\delta n$ devine egal cu zero.

Mărimea (103.1) reprezintă expresia generală a lucrului minim care trebuie cheltuit pentru ca să se producă δn reacții elementare. Acesta este, în același timp, lucrul maxim care se poate obține cu același număr de reacții desfășurîndu-se, însă, în sens invers.

Presupunem mai întîi că reacția se produce între gaze. Folosind expresia (102.1) pentru μ_i, găsim

$$\delta\Phi = -\delta n(T \sum_i \nu_i \ln P_i + \sum_i \nu_i \chi_i)$$

sau, introducînd constanta de echilibru,

$$\delta\Phi = T\,\delta n[-\sum \nu_i \ln P_i + \ln K_p(T)] = T\,\delta n[-\sum \nu_i \ln c_i + \\ + \ln K_c(P, T)]. \tag{103.2}$$

Pentru reacții în soluții găsim analog cu ajutorul formulelor (102.7) și (102.9)

$$\delta\Phi = T\,\delta n[-\sum_i \nu_i \ln c_i + \ln K(P, T)] \tag{103.3}$$

Semnul mărimii $\delta\Phi$ determină direcția în care merge reacția: deoarece Φ tinde către un minim, atunci pentru $\delta\Phi < 0$ reacția se desfășoară în sens direct (adică de la „stînga la dreapta", în ecuația reacției chimice), iar dacă $\delta\Phi > 0$, atunci aceasta înseamnă că în amestecul respectiv reacția merge în realitate în direcția opusă. Remarcăm, în plus, că sensul reacției poate fi determinat din legea acțiunii maselor; să formăm, pentru amestecul dat, produsul $\prod P_i^{\nu_i}$ și să-l comparăm cu valorile constantei de echilibru ale reacției considerate; dacă, de exemplu, se întîmplă ca $\prod P_i^{\nu_i} > K_p$, atunci înseamnă că reacția se va desfășura în sens direct, astfel încît presiunile parțiale ale substanțelor inițiale (care intră în reacție cu ν_i pozitiv) scad și cele ale produselor de reacție (pentru care $\nu_i < 0$) cresc.

Acum putem determina și cantitatea de căldură absorbită (sau degajată, în funcție de semn), din nou pentru δn reacții elementare. Conform formulei (91.4) această căldură δQ_p, pentru reacția care se petrece la presiune și temperatură constantă, este

$$\delta Q_p = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T}\,\frac{\delta\Phi}{T}\right)_P.$$

Pentru reacții între gaze obținem, folosind (103.2),

$$\delta Q_p = -T^2\,\delta n\,\frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T}. \tag{103.4}$$

Analog, pentru soluții

$$\delta Q_p = -T^2 \delta n \frac{\partial \ln K(P, T)}{\partial T}. \qquad (103.5)$$

Observăm că δQ_p este simplu proporțională cu δn și nu depinde de concentrațiile de la momentul respectiv; din acest motiv, formulele sînt aplicabile pentru orice valoare a lui δn, chiar dacă aceasta nu este mică.

Dacă $Q_p > 0$, adică reacția este endotermă, atunci $\partial \ln K / \partial T < 0$, ceea ce înseamnă că constanta de echilibru scade cu creșterea temperaturii. Din contră, pentru reacția exotermă ($Q_p < 0$) constanta de echilibru crește cu temperatura. Pe de altă parte, creșterea constantei de echilibru înseamnă deplasarea echilibrului chimic către reproducerea substanțelor inițiale (reacția are loc „de la dreapta la stînga") astfel că produsul $\prod c_{0i}^{\nu_i}$ crește. Invers, micșorarea constantei de echilibru înseamnă deplasarea echilibrului spre formarea produselor de reacție. Cu alte cuvinte, se poate formula următoarea regulă: încălzirea deplasează echilibrul în direcția în care reacția este endotermă, iar răcirea îl deplasează în direcția reacției exoterme. Această regulă este în perfect acord cu principiul Le Chatelier.

Pentru reacții între gaze prezintă interes, de asemenea, și efectul termic al reacției, care are loc la volum constant (și la temperatură constantă). Această mărime δQ_v este legată destul de simplu de căldura δQ_p. Într-adevăr, cantitatea de căldură absorbită într-un proces izocor este egală cu variația energiei sistemului, în timp ce δQ_p este egală cu variația funcției termice. Deoarece $E = W - PV$, atunci este clar că

$$\delta Q_v = \delta Q_p - \delta(PV)$$

sau, înlocuind $PV = T \sum N_i$ și $\delta N_i = -\nu_i \delta n$,

$$\delta Q_v = \delta Q_p + T\, \delta n \sum_i \nu_i. \qquad (103.6)$$

În sfîrșit, să determinăm variația volumului amestecului de substanțe care reacționează la presiune constantă (și la temperatură constantă). Pentru gaze acest lucru este simplu, deoarece

$$\delta V = \frac{T}{P}\, \delta N = -\frac{T}{P}\, \delta n \sum_i \nu_i. \qquad (103.7)$$

În particular, reacția care are loc fără ca numărul total de particule să se schimbe ($\Sigma \nu_i = 0$) se desfășoară la volum constant.

Pentru reacții care se petrec în soluții slabe, folosind formula $V = \frac{\partial}{\partial P} \delta \Phi$ și, înlocuind aici (103.3),

$$\delta V = T \delta n \frac{\partial \ln K(P, T)}{\partial P}, \qquad (103.8)$$

În acest fel, variația volumului în timpul reacției este determinată de variația cu presiunea a constantei de echilibru. Pe baza unor argumente similare cu cele folosite cînd am discutat dependența de temperatură, este ușor de văzut că o creștere a presiunii favorizează reacțiile în care volumul scade (adică aceasta deplasează echilibrul în sensul cerut) și că scăderea presiunii favorizează reacțiile care au loc cu creșterea volumului, ceea ce este din nou în acord cu principiul Le Chatelier.

§ 104. Ionizarea de echilibru

La temperaturi suficient de înalte, ciocnirea particulelor gazului poate produce ionizarea acestora. Această *ionizare termică* duce la stabilirea echilibrului în care fracțiuni determinate din numărul total de particule ale gazului se găsesc în diferite grade de ionizare. Să examinăm ionizarea termică a gazului monoatomic; acest caz prezintă cel mai mare interes, deoarece atunci cînd apare ionizarea termică, compușii chimici sînt complet disociați.

Din punct de vedere termodinamic echilibrul cu privire la ionizare este un caz particular al echilibrului chimic, care corespunde „reacțiilor de ionizare" simultane și care pot fi scrise sub forma

$$A_0 = A_1 + e^-, \quad A_1 = A_2 + e^-, \ldots \tag{104.1}$$

unde simbolul A_0 înseamnă atomul neutru, A_1, A_2, ... simbolizează atomii o dată, de două ori etc., ionizați, e^- fiind electronul. Aplicată acestor reacții, legea acțiunii maselor duce la sistemul de ecuații

$$\frac{c_{n-1}}{c_n c} = PK_p^{(n)}(T) \quad (n = 1, 2, \ldots) \tag{104.2}$$

unde c_0 este concentrația atomilor neutri, c_1, c_2, ... sînt concentrațiile ionilor cu diferite grade de ionizare, c fiind concentrația electronilor (fiecare din aceste concentrații se determină ca raportul tipului dat de particule față de numărul total de particule, care îl cuprinde și pe cel al electronilor). La aceste ecuații trebuie să adăugăm și ecuația care exprimă neutralitatea electrică a gazului ca un întreg

$$c = c_1 + 2c_2 + 3c_3 + \ldots \tag{104.3}$$

Sistemul de ecuații (104.2 — 3) determină concentrațiile diferiților ioni în procesul ionizării de echilibru.

Constantele de echilibru $K_p^{(n)}$ pot fi calculate fără greutate. Toate gazele care participă la reacție (gazele atomilor neutri, ionii, electronii) sînt monoatomice și au capacități calorice constante $c_p = 5/2$, iar constantele lor chimice sînt egale

$$\zeta = \ln\left[g\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right]$$

unde m este masa particulelor gazului dat, iar g ponderea statistică a stării sale normale; pentru electroni $g = 2$, iar pentru atomi și ioni $g = (2L+1)(2S+1)$, (L, S sînt respectiv momentul orbital și spinul atomului sau ionului)[1]. Înlocuind aceste valori în formula (102.6) obținem următoarea expresie pentru constantele de echilibru căutate

$$K_p^{(n)}(T) = \frac{g_{n-1}}{2g_n}\left(\frac{2\pi}{m}\right)^{3/2}\frac{\hbar^3}{T^{5/2}}\exp\frac{I_n}{T} \tag{104.4}$$

(*M. Saha*, 1921). Aici m este masa electronului, iar $I_n = \varepsilon_{0n} - \varepsilon_{0,n-1}$ energia celei de-a n-a ionizări (al n-lea potențial de ionizare) a atomului.

---

[1] Pentru motive care se vor vedea mai jos, se poate presupune că, chiar într-un gaz suficient de ionizat, toți atomii și ionii se găsesc în starea fundamentală.

Dacă starea fundamentală a atomilor (sau ionilor) are structură fină, atunci vom presupune că T este mare în comparație cu intervalele structurii fine.

Gradul de ionizare de multiplicitate n al gazului devine de ordinul unității cînd, pe măsura creșterii temperaturii, constanta de echilibru $K_c^{(n)} = PK_p^{(n)}$ se micșorează, atingînd o valoare de ordinul unității. Este important de subliniat că, cu toate că constanta de echilibru depinde de temperatură după o lege exponențială, aceasta se întîmplă nu la $T \sim I_n$, ci la temperaturi mult mai joase. Acest lucru se datorește factorului preexponențial; într-adevăr, mărimea

$$\frac{P}{T}\left(\frac{\hbar^2}{mT}\right)^{3/2} = \frac{N}{V}\left(\frac{\hbar^2}{mT}\right)^{3/2}$$

în general, este foarte mică și pentru $T \sim I$ ea este de ordinul raportului dintre volumul atomic și volumul V/N care îi revine unui atom în gaz.

Astfel, gazul va fi practic ionizat deja la temperaturi mici în comparație cu energia de ionizare. În același timp, numărul atomilor excitați din gaz va fi încă mic, căci energia de excitare a atomului este, în general, de același ordin de mărime ca energia de ionizare. Cînd T este comparabilă cu energia de ionizare, atunci gazul este deja practic ionizat. La temperaturi de ordinul de mărime al energiei de rupere a ultimului electron al atomului, gazul poate fi considerat ca format numai din electroni și nuclee goale.

Energia I_1 de smulgere a primului electron de obicei este mult mai mică decît următoarele energii I_n; există astfel un domeniu de temperaturi în care se poate considera că, alături de atomii neutri, în gaz există numai ioni o dată ionizați. Introducînd *gradul de ionizare* al gazului α, ca raportul numărului de atomi ionizați față de numărul total de atomi, vom avea

$$c = c_1 = \frac{\alpha}{1+\alpha}, \quad c_0 = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

și ecuația (104.2) ne dă $(1-\alpha^2)/\alpha^2 = PK_p^{(1)}$, de unde

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{1+PK_p^{(1)}}}, \tag{104.5}$$

care determină complet dependența gradului de ionizare de presiune și temperatură (în domeniul de temperaturi considerat).

§ 105. Echilibrul în raport cu formarea de perechi

La temperaturi extrem de ridicate, comparabile cu energia de repaus[1] a electronului mc^2, ciocnirile particulelor din substanță pot duce la formarea de perechi electron-pozitron; astfel, numărul de particule nu mai poate fi fixat, ci trebuie determinat din condiția de echilibru termic.

Formarea de perechi (și anihilarea lor) se poate examina din punct de vedere termodinamic ca „reacția chimică": $e^+ + e^- = \gamma$, unde simbolurile e^+ și e^- înseamnă pozitronul și electronul, iar simbolul γ înseamnă unul sau mai mulți fotoni. Potențialul gazului fotonic este egal cu zero (§ 63). De aceea, condiția de echilibru în raport cu formarea de perechi va avea forma

$$\mu^- + \mu^+ = 0 \tag{105.1}$$

unde μ^- și μ^+ sînt potențialele chimice ale electronilor și pozitronilor gazului. Subliniem că prin μ aici înțelegem expresia relativistă a potențialului chimic,

[1] Energia $mc^2 = 0{,}51 \cdot 10^6$ eV, ceea ce corespunde unei temperaturi $mc^2/k = 6 \cdot 10^9$ K.

cuprinzînd energia de repaus a particulelor (v. § 27), care joacă un rol esențial în formarea de perechi.

Deja la temperaturi $T \sim mc^2$ numărul perechilor electronice (în unitatea de volum) care se formează este foarte mare în comparație cu densitatea electronilor atomici (v. nota următoare). De aceea, se poate considera cu suficientă precizie, că numărul electronilor este egal cu cel al pozitronilor. Atunci $\mu^- = \mu^+$ și condiția (105.1) ne dă: $\mu^- = \mu^+ = 0$, adică la echilibru potențialele chimice ale electronilor și pozitronilor sînt egale cu zero.

Electronii și pozitronii se supun statisticii Fermi; astfel, numărul lor se obține prin integrarea distribuției (56.3) cu $\mu = 0$

$$N^+ = N^- = \frac{V}{\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty \frac{p^2\,dp}{e^{\varepsilon/T}+1} \tag{105.2}$$

unde ε este dată de expresia relativistă $\varepsilon = c\sqrt{p^2+m^2c^2}$.

Pentru $T \ll mc^2$ acest număr este exponențial mic [$\sim \exp(-mc^2/T)$]. În cazul opus, $T \gg mc^2$, putem pune $\varepsilon = cp$ și formula (105.2) ne dă

$$N^+ = N^- = \frac{V}{\pi^2}\left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3 \int_0^\infty \frac{x^2\,dx}{e^x+1}.$$

Integrala care apare aici se exprimă prin funcția ζ (v. nota de la pag. 161) și se obține[1]

$$N^+ = N^- = \frac{3\zeta(3)}{2\pi^2}\left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3 V = 0{,}183\left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3 V. \tag{105.3}$$

În același mod găsim energia gazelor electronic și pozitronic

$$E^+ = E^- = \frac{VT}{\pi^2}\left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3 \int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x+1} = \frac{7\pi^2T^4}{120(\hbar c)^3}V. \tag{105.4}$$

Această mărime reprezintă 7/8 din energia radiației termice în același volum

Problemă

Să se determine densitatea de echilibru a electronilor și pozitronilor pentru $T \ll mc^2$.

Soluție. Cu ajutorul expresiei (46.1 a) pentru potențialul chimic (la care trebuie să adăugăm mc^2) obținem

$$n^+n^- = 4\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^3 \exp\left(-\frac{2mc^2}{T}\right)$$

unde $n^- = N^-/V$, $n^+ = N^+/V$ sînt densitățile electronilor și pozitronilor. Dacă n_0 este densitatea inițială a electronilor (în lipsa formării de perechi), atunci $n^- = n^+ + n_0$ și obținem

$$n^+ = n^- - n_0 = -\frac{n_0}{2} + \left[\frac{n_0^2}{4} + \frac{1}{2\pi^3}\left(\frac{mc}{\hbar}\right)^6\left(\frac{T}{mc^2}\right)^3 \exp\left(-\frac{2mc^2}{T}\right)\right]^{1/2}.$$

[1] Pentru $T \sim mc^2$, volumul care revine unei perechi formate este $\sim(\hbar/mc)^3$. Acest volum este foarte mic în comparație cu volumul atomic — de exemplu, cubul avînd latura egală cu raza Bohr $(\hbar^2/mc^2)^3$.

CAPITOLUL XI

PROPRIETĂȚILE SUBSTANȚEI LA DENSITĂȚI FOARTE MARI

§ 106. Ecuația de stare a substanței la densități mari

Un interes principial îl prezintă studiul proprietăților substanței la densități foarte mari. Să examinăm calitativ variația acestor proprietăți pe măsura creșterii progresive a densității.

Cînd volumul care îi revine unui atom devine inferior dimensiunilor atomice obișnuite, atomii își pierd individualitatea, astfel că substanța se transformă într-o plasmă electrono-nucleară, foarte comprimată. Dacă temperatura substanței nu este prea mare, atunci componenta electronică a acestei plasme este un gaz Fermi degenerat. La sfîrșitul § 57 am subliniat o proprietate importantă a acestui gaz: el este cu atît mai ideal cu cît densitatea sa este mai mare. Din acest motiv, cînd materia este suficient de comprimată, interacția electronilor și a nucleelor (precum și interacția lor reciprocă) devine neglijabilă, astfel încît se pot folosi formulele gazului Fermi ideal. Conform condiției (57.9) aceasta începe atunci cînd este satisfăcută inegalitatea

$$n_e \gg \left(\frac{m_e c^2}{\hbar^2}\right)^3 Z^2$$

unde n_e este densitatea electronilor, m_e masa electronului, iar Z un anumit număr atomic mediu al substanței analizate. De aici obținem pentru densitatea de masă totală a substanței inegalitatea

$$\rho \gg \left(\frac{m_e c^2}{\hbar^2}\right)^3 m' Z^2 \sim 2 \cdot 10^4 Z^2 \text{ kg/m}^3 \qquad (106.1)$$

unde m' este masa care revine unui electron, astfel că[1] $\rho = n_e m'$. În ceea ce privește „gazul nuclear", datorită masei mari a nucleului el se va afla încă

[1] În toate evaluările numerice din acest paragraf se presupune că greutatea atomică medie a substanței este dublul numărului său atomic mediu, astfel m' este dublul masei nucleonului. Precizăm că temperatura de degenerare a electronilor, corespunzătoare densității substanței $\rho \sim 2 \cdot 10^4 Z^2$ kg/m^2, este de ordinul de mărime $10^6 Z^{4/3}$ K.

departe de degenerare, însă contribuția sa, de exemplu la presiunea substanței este, în orice caz, neimportantă în comparație cu presiunea gazului electronic.

În acest fel, mărimile termodinamice ale substanței în condițiile examinate se determină cu formulele obținute în § 57, aplicabile componentei electronice. În particular, pentru presiune avem[1]

$$P=\frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5}\frac{\hbar^2}{m_e}\left(\frac{\rho}{m'}\right)^{5/3}. \tag{106.2}$$

Condiția pentru densitate (106.1) dă pentru presiune inegalitatea numerică $P\gg 5\cdot 10^{13}/Z^{10/3}$ N/m^2.

În formulele scrise gazul electronic se presupune nerelativist. Acest lucru este adevărat dacă impulsul Fermi p_F este mic în comparație cu mc (v. § 61), ceea ce duce la inegalitatea numerică

$$\rho\ll 2\cdot 10^9 \text{ kg/m}^3,\quad P\ll 10^{22}\text{ N/m}^2.$$

Cînd densitatea și presiunea gazului devin comparabile cu valorile de mai sus, gazul electronic devine relativist, iar în cazul inegalităților inverse, ultrarelativist. În ultimul caz ecuația de stare a substanței se determină prin formula (61.4), conform căreia[2]

$$P=\frac{(3\pi^2)^{1/2}}{4}\hbar c\left(\frac{\rho}{m'}\right)^{4/3}. \tag{106.3}$$

O creștere ulterioară a densității duce la stări în care este avantajos să se producă reacții nucleare cu captarea electronilor de către nuclee (și emisia simultană de neutroni). Ca rezultat al unor astfel de reacții se micșorează sarcina nucleară (fără ca greutatea nucleului să se modifice), ceea ce duce, în general, la micșorarea energiei de legătură a nucleului, adică la micșorarea defectului său de masă. Dezavantajul energetic al unui astfel de proces, la densități destul de mari ale substanței, este ușor compensat prin micșorarea energiei gazului electronic degenerat ca urmare a micșorării numărului de electroni.

Nu prezintă dificultăți scrierea condiției termodinamice ce determină „echilibrul chimic" al reacției nucleare descrise, condiție care poate fi prezentată simbolic sub forma

$$A_Z+e^-=A_{Z-1}+\nu$$

unde A_Z este nucleul de greutate atomică A și sarcină Z; e^- este electronul și ν neutrinul. Neutrinii nu sînt opriți de substanță și părăsesc corpul; un astfel de proces ar duce deci la răcirea continuă a corpului. Din acest motiv un astfel de proces are sens să fie examinat numai luînd temperatura substanței egală cu zero. În acest caz, potențialul chimic al neutrinilor în ecuația

---

[1] Numeric, această formulă dă

$$P=1{,}0\cdot 10^{12}(\rho/A')^{5/3}\text{ N/m}^2 \tag{106.2 a}$$

unde $A'=m'/m_n$ este greutatea atomică a substanței care revine unui electron (m_n este masa nucleonului); ρ se măsoară în kg/m^3.

În ceea ce privește corecțiile la formula (106.2) determinate de interacțiile coulombiene ale particulelor, s-a discutat despre ele în § 80.

[2] Cu aceleași notații ca și în (106.2a), $P=1{,}2\cdot 10^{14}(\rho/A')^{4/3}$ N/m^2

de echilibru trebuie luat egal cu zero. Potențialul chimic al nucleelor este esențialmente determinat de energia lor internă, pe care o vom nota cu $-\varepsilon_{A,z}$ (mărimea pozitivă $\varepsilon_{A,z}$ se numește de obicei energie de legătură). În sfîrșit, notăm cu $\mu_e(n_e)$ potențialul chimic al gazului electronic ca funcție de densitatea n_e a numărului de particule. Atunci ecuația echilibrului chimic se scrie sub forma $-\varepsilon_{A,z}+\mu_e(n_e)=-\varepsilon_{A,z-1}$ sau, introducînd notația $\varepsilon_{A,z}-\varepsilon_{A,z-1}=\Delta$,

$$\mu_e(n_e)=\Delta.$$

Folosind formula (61.2) pentru potențialul chimic al gazului ultrarelativist degenerat, obținem de mai sus

$$n_e=\frac{\Delta^3}{3\pi^2(c\hbar)^3}. \tag{106.4}$$

Astfel, condiția de echilibru duce la o anumită valoare constantă a densității electronice. Aceasta înseamnă că, pe măsura creșterii densității substanței, reacția nucleară examinată începe cînd densitatea electronică atinge valoarea (106.4). La o comprimare ulterioară a substanței, un număr din ce în ce mai mare de nuclee vor capta electroni astfel încît numărul total de electroni va scădea, dar densitatea lor va rămîne constantă. Împreună cu densitatea electronică va rămîne constantă și presiunea substanței, care se datorește în principal presiunii gazului electronic; astfel, substituind (106.4) în (106.3) obținem

$$P=\frac{\Delta^4}{12\pi^2(\hbar c)}. \tag{106.5}$$

Aceasta va continua pînă ce toate nucleele au captat electroni.

Pentru densități și presiuni încă și mai mari, nucleele vor continua să capteze electroni, ceea ce va duce la o micșorare în continuare a sarcinii nucleelor. În final, nucleele vor conține prea mulți neutroni, devenind instabile și se vor dezintegra. La densități $\rho\sim 3\cdot 10^{14}$ kg/m^3 (și presiuni $P\sim 10^{29}$ N/m^2) neutronii vor întrece electronii ca număr și deja la $\rho\sim 10^{15}$ kg/m^3, presiunea gazului neutronic va domina (*F. Hund*, 1936). Aici începe domeniul densităților în care substanța poate fi privită ca fiind esențialmente formată dintr-un gaz Fermi neutronic degenerat cu un adaus de electroni și diverse nuclee, a căror concentrație se determină din condițiile de echilibru corespunzătoare reacțiilor nucleare ce au loc. Ecuația de stare a substanței în acest caz este

$$P=\frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5}\frac{\hbar}{m_n^{8/3}}\rho^{5/3}=5{,}5\cdot 10^8\rho^{5/3}\ \text{N/m}^2 \tag{106.6}$$

unde m_n este masa neutronului.

În sfîrșit, la densități $\rho\gg 6\cdot 10^{18}$ kg/m^3 gazul neutronic degenerat devine ultrarelativist și ecuația de stare va fi

$$P=\frac{(3\pi^2)^{1/3}}{4}\hbar c\left(\frac{\rho}{m_n}\right)^{4/3}=1{,}2\cdot 10^{14}\rho^{4/3}\text{N/m}^2. \tag{106.7}$$

Nu trebuie totuși uitat că, la densități de ordinul densității substanței nucleare, devin importante forțele nucleare specifice (interacțiile tari ale nucleonilor). În acest domeniu de valori ale densității, formula (106.7) poate

avea numai un caracter calitativ. Starea actuală a cunoștințelor noastre privind interacțiile tari nu ne permite să tragem nici o concluzie privind starea materiei la densități care întrec densitatea nucleară. Observăm numai că în acest domeniu trebuie să ne așteptăm la apariția, alături de neutroni, și a altor particule. Deoarece particulele din fiecare specie ocupă stările lor proprii, transformarea neutronilor în alte particule poate deveni avantajoasă din punct de vedere termodinamic, avînd în vedere că energia Fermi a neutronilor va scădea.

§ 107. Echilibrul corpurilor cu masă mare

Să studiem un corp de masă foarte mare, ale cărui părți sînt menținute împreună prin forțele de atracție gravitațională. Corpurile reale de masă mare ne sînt cunoscute sub formă de stele, care emit continuu energie radiantă și nicidecum nu se află în stare de echilibru termic. Totuși, prezintă un interes principial studiul unui corp de masă mare care se află în echilibru. Pentru aceasta vom neglija influența temperaturii asupra ecuației de stare, adică vom privi corpul ca aflîndu-se la temperatura de zero absolut (corpul „rece"). Deoarece, în condiții reale, temperatura suprafeței exterioare este mult mai coborîtă decît cea internă, examinarea unui corp care are o temperatură constantă, diferită de zero, este în orice caz lipsită de sens fizic.

Vom considera mai departe că corpul nu se rotește; în acest caz el va avea forma sferică și distribuția de densitate va avea o simetrie centrală.

Distribuția de echilibru a densității (și a celorlalte mărimi termodinamice) în corp va fi determinată de ecuațiile care urmează. Potențialul gravitațional newtonian φ satisface ecuația diferențială

$$\Delta\varphi = 4\pi G\rho$$

unde ρ este densitatea substanței, G constanta gravitațională; în cazul simetriei centrale avem

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}r}\right) = 4\pi G\rho. \tag{107.1}$$

În afară de aceasta, la echilibru termic trebuie să fie îndeplinită condiția (25.2); în cîmp gravitațional energia potențială a particulelor de masă m' este $m'\varphi$, astfel că trebuie să avem

$$\mu + m'\varphi = \text{const.} \tag{107.2}$$

unde m' este masa particulelor corpului, iar la potențialul chimic al corpului în absența cîmpului s-a omis, pentru prescurtare, indicele zero. Exprimînd φ prin μ cu ajutorul relației (107.2) și înlocuind în (107.1), putem scrie această ecuație sub forma

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}r}\right) = -4\pi m'G\rho. \tag{107.3}$$

Este evident că creșterea masei corpului gravitațional va face ca densitatea sa medie să crească (acest lucru rezultă din considerațiile care vor urma). Astfel, la o masă totală M a corpului suficient de mare, conform celor discutate în paragraful precedent, putem considera corpul ca fiind un gaz

Fermi electronic degenerat, la început nerelativist, iar apoi — la mase și mai mari — relativist.

Potențialul chimic al gazului electronic nerelativist degenerat este legat de densitatea ρ a gazului prin relația

$$\mu = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{2} \frac{\hbar^2}{m_e m'^{2/3}} \rho^{2/3} \tag{107.4}$$

[formula (57.3), în care s-a înlocuit $\rho = m'N/V$; m' este masa raportată la un electron, iar m_e masa electronului). Exprimînd aici ρ în funcție de μ și substituind în (107.3) obținem următoarea ecuație[1]

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d\mu}{dr}\right) = -\lambda \mu^{3/2}, \quad \lambda = \frac{2^{7/2} m_e^{3/2} m'^2 G}{3\pi\hbar^3} \tag{107.5}$$

Soluția cu sens fizic a acestei ecuații nu trebuie să aibă singularitate în originea coordonatelor: $\mu \to$ const. la $r \to 0$. Această condiție duce automat la condiția pe care trebuie să o satisfacă prima derivată

$$\frac{d\mu}{dr} = 0 \text{ la } r = 0, \tag{107.6}$$

așa cum rezultă direct din ecuația (107.5) la integrarea după dr

$$\frac{d\mu}{dr} = -\frac{\lambda}{r^2} \int_0^r r^2 \mu^{3/2}\, dr.$$

O serie de rezultate interesante se pot obține aplicînd ecuației (107.5) considerații simple de dimensionalitate. Soluțiile ecuației (107.5) conțin numai doi parametri constanți — constanta λ și, de exemplu, raza corpului R, care determină în mod univoc alegerea soluției. Din aceste două mărimi nu se poate forma decît o singură mărime cu dimensiunea lungimii, aceasta fiind chiar raza R și o mărime cu dimensiunea de energie: $1/(\lambda^2 R^4)$ (constanta λ are dimensiunea $m^{-1} \cdot J^{-1/2}$). Din acest motiv, funcția $\mu(r)$ trebuie să aibă forma

$$\mu(r) = \frac{1}{\lambda^2 R^4} f\left(\frac{r}{R}\right) \tag{107.7}$$

---

[1] Se vede ușor că pentru un gaz neutru electric, format din electroni și nuclee atomice, condiția de echilibru poate fi scrisă sub forma (107.2) cu potențialul chimic al electronilor luat drept μ și cu masa, raportată la un electron, drept m'. Într-adevăr, deducerea acestei condiții de echilibru (§ 25) este determinată de transportul unei cantități infinitezimale de materie dintr-un loc în altul. Dar, într-un gaz, format din particule încărcate de ambele semne, un astfel de transport trebuie considerat ca transportul unei cantități neutre de substanță (adică electroni împreună cu nuclee). Separarea sarcinilor de ambele semne este nefavorabilă energetic datorită faptului că apar cîmpuri electrice foarte mari. Din acest motiv, condiția de echilibru se va scrie sub forma

$$\mu_{nucl} + Z\mu_{el} + (m_{nucl} + Zm_{el})\varphi = 0$$

(unui nucleu îi revin Z electroni). Datorită masei mari a nucleului (în comparație cu masa electronului) potențialul său chimic este foarte mic în comparație cu μ_{el}. Neglijînd μ_{nucl} și împărțind ecuația cu Z, obținem

$$\mu_{el} + m'\varphi = 0.$$

Ca și în § 106, pentru evaluările numerice din acest paragraf vom pune m' egală cu dublul masei nucleonului ($m' = 2m_n$).

unde f este o anumită funcție care depinde numai de raportul adimensional r/R. Deoarece densitatea ρ este proporțională cu $\mu^3/^2$ distribuția de densitate trebuie să aibă forma

$$\rho(r) = \frac{\text{const.}}{R^6} F\left(\frac{r}{R}\right).$$

Există astfel o lege de similitudine pentru dependența distribuției de densitate de dimensiunile sferei și în puncte corespondente densitatea variază invers proporțional cu R^6. În particular, densitatea medie a sferei va fi invers proporțională cu R^6

$$\bar{\rho} \sim \frac{1}{R^6}.$$

Masa totală M a corpului va fi, prin urmare, invers proporțională cu cubul razei

$$m \sim \frac{1}{R^3}.$$

Aceste două relații pot fi scrise și sub forma

$$R \sim M^{-1/3}, \quad \bar{\rho} \sim M^2. \tag{107.8}$$

Astfel, dimensiunile sferei în echilibru sînt invers proporționale cu rădăcina cubică a masei sale totale, iar densitatea medie este proporțională cu pătratul masei. Această ultimă relație confirmă ipoteza făcută mai sus, conform căreia densitatea corpului gravitațional crește cu creșterea masei sale.

Faptul că sfera gravitațională formată dintr-un gaz Fermi nerelativist degenerat poate fi în echilibru la orice valoare a masei sale totale M, ar fi putut fi observat de la bun început folosind următoarele considerații calitative. Energia cinetică totală a particulelor acestui gaz este proporțională cu $N(N/V)^{2/3}$ [v. (57.6)] sau, ceea ce este același lucru, proporțională cu $M^{5/3}/R^2$, iar energia gravitațională a gazului în întregime este negativă și proporțională cu M^2/R. Suma acestor doi termeni poate avea un minim (ca funcție de R) la orice M, iar în punctul de minim $R \sim M^{-1/3}$.

Substituind (107.7) în (107.5) și introducînd variabila adimensională $\xi = r/R$, găsim că funcția $f(\xi)$ satisface ecuația

$$\frac{1}{\xi^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\left(\xi^2 \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\xi}\right) = -f^{3/2} \tag{107.9}$$

cu condițiile la limită $f'(0)=0$, $f(1)=0$. Această ecuație nu poate fi rezolvată analitic și trebuie integrată numeric. În particular, pe această cale se găsesc următoarele valori:

$$f(0) = 178{,}2; \quad f'(1) = -132{,}4.$$

Cu ajutorul acestor valori numerice se determină ușor valoarea constantei MR^3. Înmulțind ecuația (107.1) cu $r^2\,\mathrm{d}r$ și integrînd de la 0 la R, obținem

$$GM = R^2 \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}r}\bigg|_{r=R} = -\frac{R^2}{m'}\frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}r}\bigg|_{r=R} = -\frac{f'(1)}{m'\lambda^2 R^3}$$

de unde

$$MR^2 = 91{,}9\frac{\hbar^6}{G^3 m_e^3 m'^5} = 2{,}2\cdot 10^{13}\left(\frac{m_n}{m'}\right)^5 m_\odot \mathrm{km}^3 \tag{107.10}$$

unde $m_\odot = 2 \cdot 10^{30}$ kg este masa Soarelui. În sfîrșit, pentru raportul densității centrale $\rho(0)$ față de densitatea medie $\bar{\rho} = 3M/4\pi R^3$, găsim ușor

$$\frac{\rho(0)}{\bar{\rho}} = -\frac{f^{3/2}(0)}{3f'(1)} = 5{,}99. \qquad (107.11)$$

În figura 50 (curba 1) se reprezintă graficul raportului $\rho(r)/\rho(0)$ ca funcție de r/R[1].

Să trecem acum la studiul echilibrului unei sfere care este formată dintr-un gaz electronic ultrarelativist degenerat. Energia cinetică totală a particulelor unui astfel de gaz este proporțională cu $N(N/V)^{1/3}$ [v. (61.3)] sau, altfel, cu $M^{4/3}/R$; energia gravitațională a acestei sfere este proporțională cu $-M^2/R$. Astfel, ambii termeni din energia totală depind de R în același mod și suma lor va avea forma const. R^{-1}. De aici rezultă că, în general corpul nu se poate afla în echilibru: dacă const. >0, atunci corpul va tinde să se dilate (pînă cînd gazul va înceta să mai fie relativist); dacă, însă, const. <0, atunci micșorării energiei totale îi corespunde tinderea către zero a razei R, adică corpul se va contracta fără limită. Numai în cazul particular cînd const. $=0$, corpul se poate afla în echilibru și acest echilibru va fi independent de valoarea razei sale R.

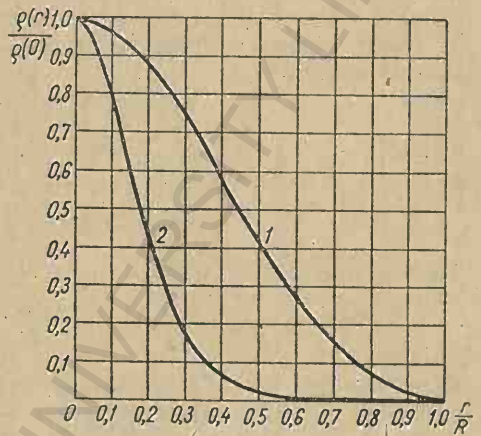


Fig. 50.

Aceste considerații calitative, se înțelege, sînt în deplin acord cu o analiză cantitativă exactă. Potențialul chimic al gazului ultrarelativist examinat este legat de densitate [v. (61.21)] prin relația

$$\mu = (3\pi^2)^{1/3} \hbar c \left(\frac{\rho}{m'}\right)^{1/3}. \qquad (107.12)$$

În locul ecuației (107.5) obținem acum

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d\mu}{dr}\right) = -\lambda \mu^3, \quad \lambda = \frac{4Gm'^2}{3\pi x c^3 \hbar^3}. \qquad (107.13)$$

Avînd în vedere că λ are acum dimensiunea $J^{-2} \cdot m^{-2}$, găsim că potențialul chimic, ca funcție de r, trebuie să aibă forma

$$\mu(r) = \frac{1}{R\sqrt{\lambda}} f\left(\frac{r}{R}\right), \qquad (107.14)$$

---

[1] În paragraful precedent am văzut că substanța poate fi tratată ca un gaz electronic nerelativist degenerat la densități $\rho \gg 2 \cdot 10^4 Z^2$ kg/m^3. Dacă cerem ca această condiție să fie îndeplinită pentru densitatea medie a sferei examinate, atunci pentru masa sa se obține condiția

$$M \gg 5 \cdot 10^{-3} Z m_\odot.$$

Aceste mase corespund unor raze mai mici decît $5 \cdot 10^4 Z^{-1/3}$ km.

iar distribuția de densitate

$$\rho(r)=\frac{\text{const.}}{R^3}F\left(\frac{r}{R}\right).$$

Astfel, densitatea medie va fi acum invers proporțională cu R^3, iar masa totală $M\sim R^3$ devine o constantă fără dimensiuni

$$\bar{\rho}\sim\frac{1}{R^3},\quad M=\text{const.}=M_0 \tag{107.15}$$

M_0 fiind valoarea unică a masei pentru care are loc echilibrul; pentru $M>M_0$ corpul se va contracta fără limită, iar pentru $M<M_0$ el se va dilata continuu.

Pentru calculul exact al „masei critice" M_0 este necesar să integrăm numeric ecuația

$$\frac{1}{\xi^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\left(\xi^2\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\xi}\right)=-f^2,\quad f'(0)=0,\quad f(1)=0 \tag{107.16}$$

pe care o satisface funcția $f(\xi)$ din (107.14). Acum se obține:

$$f(0)=6{,}897;\quad f'(1)=-2{,}018.$$

Pentru masa totală găsim

$$GM_0=R^2\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}r}\bigg|_{r=R}=\frac{f'(1)}{m'\sqrt{\lambda}},$$

de unde

$$M_0=\frac{3{,}1}{m'^2}\left(\frac{\hbar c}{G}\right)^{3/2}=5{,}8\left(\frac{m_n}{m'}\right)^2 m_\odot. \tag{107.17}$$

Punînd $m'=2m_n$, obținem $M_0=1{,}45m_\odot$. În sfîrșit, raportul densității centrale față de densitatea medie este

$$\frac{\rho(0)}{\bar{\rho}}=-\frac{f^3(0)}{3f'(1)}=54{,}2.$$

Pe figura 50 (curba *2*) este prezentat graficul funcției $\rho(r)/\rho(0)$ în cazul ultrarelativist ca funcție de r/R[1].

Rezultatele obținute privind dependența masei de raza de echilibru a corpului sferic „rece" se poate prezenta sub forma unei singure curbe $M=M(R)$ pe tot domeniul de variație a lui R. La R mare (și corespunzător, densități mici ale corpului) gazul electronic poate fi considerat nerelativist și funcția $M(R)$ scade după legea $M\sim R^{-3}$. Pentru valori suficient de mici ale lui R, densitatea este destul de mare și gazul electronic devine ultrarelativist, iar funcția $M(R)$ are o valoare aproape constantă (egală cu M_0; riguros vorbind, $M(R)\to M_0$ pentru $R\to 0$). În figura 51 este reprezentată curba $M=M(R)$ calculată pentru $m'=2m_n$[2]. Trebuie atrasă atenția asupra faptului că valoarea limită $1{,}45m_\odot$ este atinsă gradat; aceasta este legat de faptul că densitatea scade rapid pe măsură ce ne îndepărtăm de centrul corpului, de

[1] Problema formală a echilibrului sferei gazoase gravitaționale cu o dependență de tip putere a lui P de ρ a fost cercetată de Emden (*R. Emden*, 1907). Concluzia fizică asupra existenței mărimii (107.17) a masei limită a fost obținută pentru prima dată de către *L. D. Landau* (1932).

[2] Domeniul intermediar al curbei se obține prin integrarea numerică a ecuației (107.3) folosind ecuația de stare exactă a gazului relativist degenerat (v. problema 3 la § 61).

accea gazul poate fi considerat deja ultrarelativist în apropierea centrului și, în același timp, nerelativist în cea mai mare parte a corpului. Observăm, de asemenea, că porțiunea inițială a curbei (valori foarte mici ale lui R) nu are nici un sens fizic real. Într-adevăr, la raze suficient de mici, densitatea devine așa de mare încît în corp încep să se declanșeze reacții nucleare. În această situație, presiunea va crește cu creșterea densității mai încet decît $\rho^{4/3}$ și, pentru o astfel de ecuație de stare, echilibrul este în general imposibil[1].

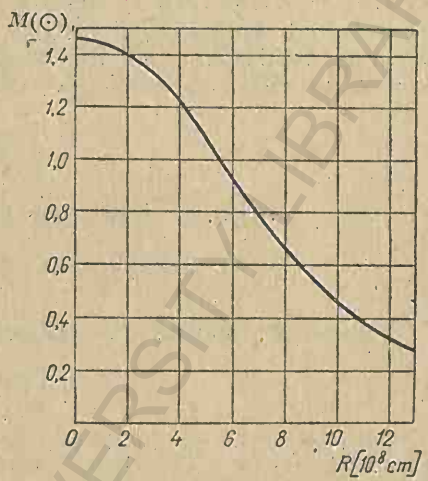


Fig. 51.

În sfîrșit, această curbă își pierde sensul, de asemenea, și pentru valori foarte mari ale lui R (și M mici); așa cum deja s-a observat (v. nota de la pag. 295), în acest domeniu devine inaplicabilă ecuația de stare folosită. În legătură cu aceasta trebuie să menționăm că există o limită superioară a dimensiunilor pe care le poate avea un corp „rece". Într-adevăr, dimensiunilor mari ale corpului le corespund pe fig. 51 mase mici și densități mici. Dar la densități suficient de mici, substanța se va găsi în stare „atomică" obișnuită și în condițiile care ne interesează aici, adică la temperaturi joase, ea va fi în stare solidă. Dimensiunile corpului, format din această substanță, evident se vor micșora o dată cu scăderea masei și nu vor crește, așa cum arată fig. 51. Curba reală $R=R(M)$ trebuie să aibă, prin urmare, un maxim la o anumită valoare a lui R.

Ordinul de mărime al valorii maxime a razei se poate determina ușor, avînd în vedere că aceasta trebuie să corespundă densității la care devine esențială interacția electronilor cu nucleele, adică pentru

$$\rho \sim \left(\frac{m_e c^2}{\hbar^2}\right)^3 m' Z^2$$

[v. (106.1)]. Combinînd această relație cu egalitatea (107.10), obținem

$$R_{max} \sim \frac{\hbar^2}{G^{1/2} e m_e m' Z^{1/3}} \sim 10^5 \frac{m_n}{m' Z^{1/3}} \text{ km}. \qquad (107.18)$$

§ 108. Energia corpului gravitațional

Energia potențială gravitațională a corpului E_{gr} se determină, după cum se știe, din integrala

$$E_{gr} = \frac{1}{2} \int \rho \varphi \, dV, \qquad (108.1)$$

[1] Dacă potențialul chimic este proporțional cu o anumită putere a densității, $\mu \sim \rho^n$ (și corespunzător $P \sim \rho^{n+1}$), atunci energia internă a corpului este proporțională cu $V\rho^{n+1}$ sau, altfel spus, cu M^{n+1}/R^{3n}; energia gravitațională este, ca și mai înainte, proporțională cu $-M^2/R$. Se vede ușor că pentru $n<1/3$ suma acestor doi termeni, ca funcție de R, deși are un extremum, acest extremum însă este un maxim, și nu un minim.

luată pe întreg volumul corpului. Pentru noi va fi însă mult mai comod să pornim de la o altă reprezentare a acestei mărimi, pe care o putem obține în modul următor. Pentru aceasta vom presupune că corpul se „formează" din substanță „adusă" puțin cîte puțin de la infinit. Fie $M(r)$ masa corpului de rază r. Presupunem că masa $M(r)$, la un r determinat, a fost deja adusă de la infinit: atunci lucrul mecanic necesar pentru aducerea unei mase suplimentare $dM(r)$ este egal cu energia potențială a acestei mase (distribuită sub forma unui strat sferic de rază r și grosime dr), în cîmpul masei $M(r)$, adică

$$-\frac{GM(r)\,dM(r)}{r}.$$

De aceea, energia gravitațională totală a sferei de rază R este

$$E_{gr}=-G\int\frac{M(r)\,dM(r)}{r}. \tag{108.2}$$

Derivînd condiția de echilibru (107.2) obținem

$$v\frac{dP}{dr}+m'\frac{d\varphi}{dr}=0$$

[derivata se face la temperatură constantă, $(\partial\mu/\partial P)_T=v$ fiind volumul raportat la o particulă]. Derivata $-\frac{d\varphi}{dr}$ este forța de gravitație care acționează asupra unității de masă la distanța r de centru; ea este egală cu $-GM(r)/r^2$. Introducînd densitatea $\rho=m'/v$, obținem

$$\frac{1}{\rho}\frac{dP}{dr}=-\frac{GM(r)}{r^2}. \tag{108.3}$$

Exprimînd de aici GM/r prin dP/dr și scriind $dM(r)=\rho(r)\cdot 4\pi r^2\,dr$ scriem expresia (108.2) sub forma

$$E_{gr}=4\pi\int_0^R r^2\frac{dP}{dr}\,dr.$$

Integrînd acum prin părți (și considerînd că la marginea corpului $P(R)=0$ și că $r^3P\to 0$ cînd $r\to 0$), obținem

$$E_{gr}=-12\pi\int_0^R Pr^2\,dr=-3\int P\,dV. \tag{108.4}$$

Astfel, energia gravitațională a corpului în echilibru se poate exprima sub forma integralei presiunii în raport cu volumul.

Să aplicăm această formulă corpurilor studiate în paragraful precedent, formate dintr-un gaz Fermi degenerat. În acest scop vom face calculele sub formă generală, considerînd că potențialul chimic al substanței este proporțional cu o putere oarecare a densității acesteia

$$\mu=K\rho^{1/n} \tag{108.5}$$

Avînd în vedere că $d\mu = v\,dP = \frac{m'}{\rho}\,dP$, găsim presiunea

$$P = \frac{K}{(n+1)m'}\rho^{1+1/n}. \tag{108.6}$$

În condiția de echilibru $(\mu/m')+\varphi = \text{const.}$, constanta din partea dreaptă nu este altceva decît potențialul la suprafața corpului, acolo unde $\mu = 0$; acest potențial este egal cu $-GM/R$ [$M = M(R)$ este masa totală a corpului], astfel că putem scrie

$$\varphi = -\frac{\mu}{m'} - \frac{GM}{R}.$$

Înlocuind această expresie în integrala (108.1) care determină energia gravitațională și folosind formulele (108.5—6) găsim

$$E_{gr} = -\frac{1}{2m'}\int \mu\rho\,dV - \frac{GM}{2R}\int \rho\,dV = -\frac{n+1}{2}\int P\,dV - \frac{GM^2}{2R}.$$

În sfîrșit, exprimînd integrala din partea dreaptă a egalității prin E_{gr}, conform cu (108.4), obținem

$$E_{gr} = -\frac{3}{5-n}\frac{GM^2}{R}. \tag{108.7}$$

Astfel, energia gravitațională a corpului se exprimă, cu ajutorul unei formule simple, prin masa totală și raza corpului.

O formulă analogă se poate obține pentru energia internă E a corpului. Energia internă, raportată la o particulă, este egală cu $\mu - Pv$ (la temperatură și entropie nulă); de aceea, energia, raportată la unitatea de volum, este

$$\frac{1}{v}(\mu - Pv) = \frac{\rho\mu}{m'} - P = nP$$

[în ultima egalitate am folosit (108.5—6)]. De aceea, energia internă a întregului corp este

$$E = n\int P\,dV = -\frac{n}{3}E_{gr} = \frac{n}{5-n}\frac{GM^2}{R}. \tag{108.8}$$

În sfîrșit, energia totală a corpului este dată de

$$E_{tot} = E + E_{gr} = -\frac{3-n}{5-n}\frac{GM^2}{R}. \tag{108.9}$$

Pentru un gaz nerelativist degenerat avem $n = 3/2$, astfel că[1]

$$E_{gr} = -\frac{6}{7}\frac{GM^2}{R},\quad E = \frac{3}{7}\frac{GM^2}{R},\quad E_{tot} = -\frac{3}{7}\frac{GM^2}{R}. \tag{108.10}$$

În cazul ultrarelativist avem $n = 3$, astfel că

$$E_{gr} = -E = -\frac{3}{2}\frac{GM^2}{R},\quad E_{tot} = 0. \tag{108.11}$$

Energia totală în acest caz este egală cu zero, în concordanță cu cele spuse în paragraful precedent privind echilibrul unui astfel de corp[2].

---

[1] Observăm că în acest caz $2E = -E_{gr}$ în concordanță cu teorema virialului, cunoscută din mecanică și aplicată unui sistem de particule care interacționează după legea lui Newton (v. vol. I, § 10).

[2] Pentru evitarea oricăror confuzii, reamintim că energia internă relativistă E [și o dată cu ea, și E_{tot} din (108.11)] include în ea și energia de repaus a particulelor (care dau presiunea P). Dacă determinăm E_{tot} ca „energia de legătură" a corpului (măsurată de la energia substanțe dispersate în spațiu), atunci energia de repaus a particulelor trebuie scăzută din ea.

BIBLIOTECA DE FIZICA

§ 109. Echilibrul sferei neutronice

Pentru corpurile de masă mare există două posibilități de echilibru. Una din ele corespunde stării electronucleare a materiei, așa cum s-a presupus în evaluările numerice din § 107. O altă posibilitate corespunde stării neutronice a materiei, în care aproape toți electronii au fost captați de protoni și substanța poate fi considerată ca un gaz neutronic. Pentru mase suficient de mari, a doua posibilitate pare să fie mult mai avantajoasă din punct de vedere termodinamic decît prima (*W. Baade, F. Zwicky*, 1934). Deși transformarea nucleelor și a electronilor liberi în neutroni liberi implică o mare cheltuială de energie, cu toate acestea, pentru mase suficient de mari ale corpului, această energie va fi mai mult decît compensată de energia gravitațională eliberată datorită descreșterii dimensiunii și creșterii densității acestuia.

Mai întîi de toate să analizăm problema: în ce condiții starea neutronică a corpului poate exista ca o stare de echilibru termodinamic (fie el și metastabil). Pentru acesta să pornim de la condiția $\mu+m_n\varphi=\text{const.}$, unde μ este potențialul chimic (potențialul termodinamic raportat la un neutron), m_n este masa neutronului, iar φ potențialul gravitațional.

Deoarece la suprafața corpului presiunea trebuie să fie egală cu zero este clar că va exista un strat sferic extern în care presiunea și densitatea materiei vor fi mici și aceasta se va afla în stare electrononucleară. Deși grosimea acestui strat poate fi comparabilă cu raza „miezului" neutronic, masa lui poate fi considerată mică în comparație cu masa miezului, datorită densității sale considerabil mai mici[1].

Să comparăm valoarea lui $\mu+m_n\varphi$ în două puncte: în miezul compact, în apropierea suprafeței sale și la limita externă a stratului înconjurător. Potențialul gravitațional în aceste puncte poate fi considerat egal cu $-GM/R$ și $-GM/R'$, unde R și R' sînt razele miezului și ale învelișului, iar M masa nucleului, care — în aproximația de față — coincide cu masa totală a corpului. În ceea ce privește potențialul chimic, acesta este determinat în ambele cazuri de energia internă (energia de legătură) a particulelor respective, care este mare în comparație cu energia lor termică. Din această cauză, diferența acestor două potențiale chimice poate fi luată egală cu diferența dintre energia de repaus, pe unitatea de masă atomică, a unui atom neutru (adică un nucleu cu Z electroni) și energia de repaus a unui neutron. Să notăm această mărime cu Δ. Astfel, egalînd valorile lui $\mu+m_n\varphi$ în cele două puncte, obținem

$$m_nMG\left(\frac{1}{R}-\frac{1}{R'}\right)=\Delta.$$

De aici se vede că, oricare ar fi raza R', masa și raza miezului neutronic trebuie să satisfacă inegalitatea

$$\frac{m_nMG}{R}>|\Delta. \qquad (109.1)$$

[1] Evident, nu există nici o graniță netă între „miez" și stratul exterior electrono-nuclear, tranziția între ele făcîndu-se în mod continuu.

Pe de altă parte, aplicînd rezultatele din § 107 la corpul sferic format dintr-un gaz neutronic nerelativist degenerat, găsim că M și R sînt legate prin relația

$$MR^3 = 91{,}9\frac{\hbar^6}{G^3 m_n^8} = 3{,}6 \cdot 10^3 m_\odot \text{ km}^3 \qquad (109.2)$$

[formula (107.10), în care trebuie să înlocuim pe m' și m_e cu m_n]. Exprimînd de aici M prin R și înlocuind în (109.1) găsim inegalitatea pentru M. Numeric aceasta ne dă

$$M > \sim 0{,}2 m_\odot.$$

Astfel, luînd valoarea lui Δ pentru oxigen, obținem $M > 0{,}17 m_\odot$; pentru fier $M > 0{,}18 m_\odot$. Acestor mase le corespund raze[1] $R < 26$ km.

Inegalitatea obținută determină limita inferioară a maselor la care sfera neutronică, în general, nu poate fi stabilă. Totuși, aceasta nu determină stabilitatea completă a stării, care poate fi și metastabilă. Pentru determinarea limitei de metastabilitate trebuie comparate energiile totale ale corpului în cele două stări — neutronică și electrono-nucleară. Pe de altă parte, tranziția întregii mase M din starea electrono-nucleară în cea neutronică cere o cheltuială de energie egală cu

$$\frac{M}{m_n}\Delta$$

pentru compensarea energiei de legătură a nucleelor. Pe de altă parte, se va elibera energia datorită contracției corpului; conform formulei (108.10) acest cîștig de energie va fi egal cu

$$\frac{3GM^2}{7}\left(\frac{1}{R_n} - \frac{1}{R_e}\right)$$

unde R_n este raza corpului în stare neutronică, determinată de formula (109.2), iar R_e raza corpului în stare electrono-nucleară, determinată de formula (107.10). Deoarece $R_e \gg R_n$, mărimea $1/R_e$ poate fi neglijată și obținem următoarea condiție care descrie stabilitatea completă a stării neutronice a corpului (se omite indicele la R_n)

$$\frac{3GM_n}{7R} > \Delta \qquad (109.3)$$

Comparînd această condiție cu condiția (109.1) și luînd în considerație (109.2), observăm că limita inferioară a masei determinată de inegalitatea (109.3) este de $(7/3)^{3/4} = 1{,}89$ ori mai mare decît cea obținută din (109.2). Numeric, limita de metastabilitate a stării neutronice se află la o masă

$$M \approx 1/3 m_\odot$$

(și o rază $R \approx 22$ km)[2].

Să trecem acum la problema determinării limitei superioare a masei, la care corpul neutronic se mai poate găsi în echilibru. Dacă am aplica aici rezultatele din § 107 [formula (107.17) cu m_n în locul lui m') atunci am obține

[1] Subliniem că evaluărilor numerice din acest paragraf, bazate pe ipoteze simple privind structura corpului, nu trebuie să li se acorde un sens astrofizic prea profund.

[2] Densitatea medie a corpului este, în acest caz, egală cu $1{,}4 \cdot 10^{16}$ kg/m^3, astfel că gazul neutronic mai poate fi considerat încă nerelativist și formulele folosite sînt valabile.

pentru această limită valoarea $6m_\odot$. Totuși, în realitate, aceste rezultate nu sînt aplicabile în cazul de față, din motivul următor. În gazul neutronic relativist energia cinetică a particulelor este de ordinul de mărime (sau mai mare) al energiei de repaus, iar potențialul gravitațional este[1] $\varphi \sim c^2$. Datorită acestui fapt, folosirea teoriei newtoniene a gravitației nu mai este permisă și calculele trebuie făcute în cadrul teoriei generale a relativității. Atunci, așa cum se va vedea mai departe, cazul relativist extrem nu este niciodată atins; ca urmare calculele trebuie făcute cu ajutorul ecuației de stare exacte a gazului Fermi degenerat (v. problema 3 la § 61).

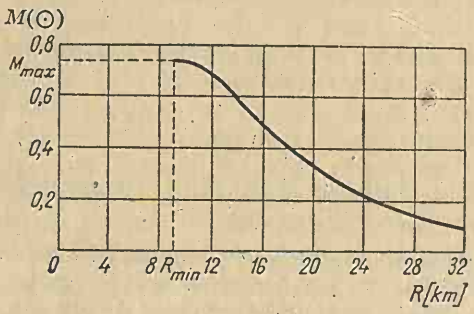


Fig. 52.

Calculele se fac prin integrarea numerică a ecuației pentru cîmpul gravitațional static cu simetrie centrală și duc la următoarele rezultate[2]:

Valoarea limită a masei de echilibru a sferei neutronice devine egală cu $M_{max}=0{,}76m_\odot$, iar această valoare este atinsă la o valoare finită a razei (egală cu $R_{min}=9{,}4$ km) sale; pe fig. 52 este reprezentată grafic dependența masei M de raza R. În acest fel, sfere neutronice stabile, de masă mare sau rază mică, nu pot exista. Aici prin masa M înțelegem produsul $M=Nm_n$, unde N este numărul total de particule (neutroni) din sferă. Această mărime nu coincide cu masa gravitațională a sferei M_{gr}, care creează cîmpul gravitațional din spațiul înconjurător. Datorită „defectului de masă gravitațional" în stările stabile întotdeauna $M_{gr}<M$ (în particular pentru $R=R_{min}$, $M_{gr}=0{,}95\,M$)[3].

În ceea ce privește problema comportării corpului sferic cu masa superioară lui M_{max}, din cele de mai sus este clar că el trebuie să se comprime nelimitat. Studiul acestui așa-numit *colaps gravitațional* este dezvoltat într-un alt volum al acestui tratat (vol. II, §§ 102—104).

Trebuie observat că posibilitatea colapsului gravitațional, inevitabil (pentru modelul corpului sferic examinat) pentru $M>M_{max}$, nu este limitată în realitate de mase mari. Starea „de colaps" există pentru orice masă, dar pentru $M<M_{max}$ ea este separată de starea de echilibru static prin bariere energetice foarte înalte[4].

---

[1] În gazul electronic relativist, energia cinetică a particulelor este comparabilă cu energia de repaus a electronilor, dar este încă mică în comparație cu energia de repaus a nucleelor, care constituie partea principală a masei corpului.

[2] Pentru detalii, trimitem la lucrarea originală: J. R. Oppenheimer, G. M. Volkoff, Phys. Rev., 55, 374 (1939).

[3] Punctul $R=R_{min}$ de pe fig. 52 este în realitate punctul de maxim al curbei $M=M(R)$. Această curbă continuă după punctul de maxim sub forma unor spirale care se întretaie și tind asimptotic către centru. Parametrul care crește monoton de-a lungul curbei este densitatea în centrul sferei, care tinde către infinit pentru sfera ce corespunde punctului limită al spiralei (*N. A. Dimitriev, S. A. Holin*, 1963). Întreaga porțiune a curbei pentru $R<R_{min}$ nu corespunde totuși unor stări stabile ale sferei.

Pentru dezvoltările ulterioare ale problemei, vezi: N. A. Dimitriev, S. A. Holin, *Voprosi cosmogonii*, vol. 9, 1963; B. K. Harrison, K. S. Thorn, M. Vakano, J. A. Wheeler, *Theory of gravitation and gravitational collaps*, University of Chicago Press, 1965.

[4] Vezi: V. I. B. Zeldovici, J.E.T.F., 42, 641 (1962).

CAPITOLUL XII

FLUCTUAȚII

§ 110. Distribuția Gauss

Pînă în prezent s-a subliniat de mai multe ori că mărimile fizice, ce caracterizează un corp macroscopic în echilibru, cu foarte mare precizie, sînt practic întotdeauna egale cu valorile lor medii. Totuși, oricît de mici ar fi abaterile de la valorile medii, ele există (cum se spune, mărimile fluctuează) și se pune problema găsirii distribuției de probabilitate a acestor abateri.

Să considerăm un sistem izolat oarecare și fie x o mărime fizică anumită ce caracterizează sistemul în întregime sau o parte a lui (în primul caz, această mărime nu poate să fie una care rămîne riguros constantă pentru sistemul izolat, cum ar fi, de exemplu, energia lui). În cele ce urmează este mai comod să considerăm că x este abaterea față de valoarea medie, adică este valoarea mărimii respective din care s-a scăzut valoarea ei medie $\bar{x}$, astfel că vom avea întotdeauna $\bar{x}=0$.

Considerațiile făcute în § 7 au arătat că atunci cînd privim în mod formal entropia sistemului ca funcție de valorile exacte ale energiei subsistemului, atunci funcția e^S va da distribuția de probabilitate pentru aceste energii [formula (7.17)]. Este ușor de observat că în aceste considerații nu s-a folosit nici o proprietate specifică a energiei. Astfel, considerații analoge ne conduc la concluzia că probabilitatea ca mărimea x să aibă valoarea în intervalul de la x la $x+\mathrm{d}x$ este proporțională cu $e^{S(x)}$, unde $S(x)$ este entropia, privită formal ca funcție de valoarea exactă x. Notînd această probabilitate cu $w(x)\,\mathrm{d}x$, avem[1]

$$w(x)=\text{const.}\ e^{S(x)}. \tag{110.1}$$

Înainte de a trece la studiul acestei formule, să ne oprim asupra limitelor ei de aplicabilitate. Toate considerațiile care au dus la formula (110.1) pre-

[1] Această formulă a fost aplicată la studiul fluctuațiilor pentru prima dată de către *A. Einstein* (1910).

supun în mod implicit că mărimea x este o mărime clasică[1]. De aceea, trebuie să găsim o condiție care să permită neglijarea efectelor cuantice.

După cum se știe din mecanica cuantică, între nedeterminarea cuantică a energiei și a unei mărimi fizice oarecare x are loc relația

$$\Delta E \Delta x \sim \hbar \dot{x}$$

unde $\dot{x}$ este viteza clasică de variație a mărimii x (v. vol. III, § 16).

Fie τ timpul ce caracterizează viteza de variație a mărimii x care ne interesează și care are o valoare de neechilibru[2]; atunci $\dot{x} \sim x/\tau$, astfel că

$$\Delta E \, \Delta x \sim \frac{\hbar x}{\tau}.$$

Este clar că nu putem vorbi despre o valoare determinată a mărimii x decît cu condiția ca nedeterminarea cuantică să fie neglijabilă: $\Delta x \ll x$, de unde

$$\Delta E \gg \frac{\hbar}{\tau}.$$

În acest fel, nedeterminarea cuantică a energiei trebuie să fie mare în comparație cu $\hbar/\tau$. Entropia sistemului va avea, în acest caz, nedeterminarea

$$\Delta S \gg \frac{\hbar}{\tau T}.$$

Pentru ca formula (110.1), să aibă un sens real este necesar, evident, c nedeterminarea în entropie să fie mică în comparație cu unitatea

$$T \gg \frac{\hbar}{\tau}, \quad \tau \gg \frac{\hbar}{T}. \tag{110.2}$$

Aceasta este condiția căutată. La temperaturi nu prea joase sau la variații nu prea rapide ale mărimii x (τ destul de mic), fluctuațiile nu pot fi considerate termodinamice și pe primul plan apar fluctuațiile cuantice.

Să ne întoarcem la formula (110.1). Entropia S are un maxim pentru $x = \bar{x} = 0$. De aceea

$$\left.\frac{\partial S}{\partial x}\right|_{x=0} = 0, \quad \left.\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right|_{x=0} < 0.$$

În timpul fluctuațiilor, mărimea x este foarte mică. Dezvoltînd $S(x)$ în serie după puterile lui x și limitîndu-ne la termeni de ordinul doi, obținem

$$S(x) = S(0) - \frac{\beta}{2} x^2 \tag{110.3}$$

---

[1] Aceasta nu înseamnă că întregul sistem trebuie să fie tratat clasic. Alte mărimi (în afară de x) care se referă la sistem pot avea un caracter cuantic.

[2] Timpul τ poate să nu coincidă cu timpul de relaxare pentru stabilirea echilibrului în raport cu mărimea x, și poate să fie mai mic decît acesta dacă mărimea x se apropie de $\bar{x}$, suferind fluctuații. Astfel, dacă este vorba despre variația presiunii într-un volum mic din corp (cu dimensiunile liniare $\sim a$), atunci τ va fi de ordinul de mărime al oscialțiilor sonore cu lungimea de undă $\lambda \sim a$, adică $\tau \sim a/c$, unde c este viteza sunetului.

unde β este o constantă pozitivă. Substituind în (110.1) obținem distribuția de probabilitate sub forma

$$w(x)\mathrm{d}x = Ae^{-\frac{\beta}{2}x^2}\,\mathrm{d}x.$$

Constanta de normare A se determină din condiția $\int W(x)\,\mathrm{d}x = 1$, deși expresia pentru $w(x)$ se referă la valori mici ale lui x, însă datorită scăderii rapide a integrandului cu creșterea lui $|x|$ domeniul de integrare poate fi extins de la $-\infty$ la $+\infty$. Efectuînd integrarea, obținem $A = \sqrt{\beta/2\pi}$.

Astfel, distribuția de probabilitate pentru diferitele valori ale fluctuațiilor lui x se determină cu formula

$$w(x)\,\mathrm{d}x = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}}\,e^{-\frac{\beta}{2}x^2}\,\mathrm{d}x. \tag{110.4}$$

Această distribuție se numește *distribuție Gauss*. Ea are un maxim pentru $x=0$ și scade rapid cu creșterea lui $|x|$, simetric de ambele părți.

Media pătratului fluctuației este egală cu

$$\langle x^2\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 w(x)\,\mathrm{d}x = \frac{1}{\beta} \tag{110.5}$$

Prin urmare, distribuția Gauss se poate scrie sub forma

$$w(x)\,\mathrm{d}x = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle x^2\rangle}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\langle x^2\rangle}\right)\mathrm{d}x. \tag{110.6}$$

Așa cum trebuie, $w(x)$ are un maxim cu atît mai pronunțat cu cît $\langle x^2\rangle$ este mai mic.

Cunoscînd $\langle x^2\rangle$, putem găsi în mod analog o mărime a pătratului fluctuației pentru orice funcție $\varphi(x)$. Avînd în vedere că x este mic, avem[1]

$$\langle(\Delta\varphi)^2\rangle = \left(\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x}\right)^2_{x=0}\langle x^2\rangle. \tag{110.7}$$

§ 111. Distribuția Gauss pentru mai multe mărimi

În paragraful precedent am examinat probabilitatea abaterii unei mărimi termodinamice oarecare de la valoarea ei medie, fără să ne interesăm de valorile altor mărimi, adică considerînd valorile acestora ca arbitrare[2]. Într-un mod analog, putem determina probabilitatea abaterii simultane a unei serii de mărimi de la valoarea lor medie; aceste abateri le vom nota cu $x_1, x_2, \ldots, x_n$.

[1] Se înțelege că funcția $\varphi(x)$ variază puțin pentru $x \sim \langle x^2\rangle^{1/2}$ și că derivata $\mathrm{d}\varphi/\mathrm{d}x$ este diferită de zero pentru $x=0$.

[2] Aceasta înseamnă că funcția $S(x)$ pe care am folosit-o în § 110 ar corespunde valorii celei mai mari pe care poate să o ia entropia pentru o valoare de neechilibru a lui x.

BCU CENTRALĂ UNIVERSITARĂ LIBRARY

Să introducem entropia $S(x_1, \ldots, x_n)$ ca funcție de mărimile respective și să scriem distribuția de probabilitate sub forma $w\,dx_1 \ldots dx_n$ cu w dat de (110.1). Dezvoltăm pe S după puterile lui x_i; cu precizie pînă la termeni de ordinul doi, diferența $S-S_0$ se prezintă ca o formă pătratică negativ definită

$$S-S_0=-\frac{1}{2}\sum_{i,k=1}^{n}\beta_{ik}x_ix_k$$

(evident că $\beta_{ik}=\beta_{ki}$). Mai jos în acest paragraf vom omite semnul de sumă și vom considera că sumarea trebuie făcută pe toți indicii care se repetă (după toate valorile de la 1 la n). Astfel vom scrie:

$$S-S_0=-\frac{1}{2}\beta_{ik}x_ix_k. \tag{111.1}$$

Înlocuind această expresie în (110.1) găsim pentru distribuția de probabilitate căutată, formula

$$w=A\exp\left(-\frac{1}{2}\beta_{ik}x_ix_k\right). \tag{111.2}$$

Constanta A se determină din condiția $\int w\,dx_1 \ldots dx_n=1$, în care (din aceleași motive ca și în § 110) integrarea după orice x_i se face de la $-\infty$ la $+\infty$. Pentru calculul acestei integrale procedăm în felul următor. Efectuăm asupra mărimilor x_i transformarea liniară

$$x_i=a_{ik}x'_k \tag{111.3}$$

care transformă forma pătratică $\beta_{ik}x_ix_k$ într-o sumă de pătrate $x_i'^2$. Pentru ca să avem

$$\beta_{ik}x_ix_k=x_i'^2\equiv x'_ix'_k\delta_{ik}$$

trebuie ca coeficienții transformării să satisfacă relațiile

$$\beta_{ik}a_{il}a_{km}=\delta_{lm}. \tag{111.4}$$

Determinantul produsului de matrici din stînga egalității este egal produsul determinantului $\beta=|\beta_{ik}|$ cu a celor doi determinanți $a=|a_{ik}|$. Determinantul membrului drept este $|\delta_{ik}|=1$. În acest mod, din relația scrisă rezultă că

$$\beta a^2=1. \tag{111.5}$$

Jacobianul transformării de la variabilele x_i la variabilele x'_i este o mărime constantă și anume, determinantul a. De aceea, după efectuarea transformării, integrala de normare se descompune într-un produs de n integrale identice și cu ajutorul lui (111.5) obținem

$$Aa\left[\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{1}{2}x'^2\right)dx'\right]^n=\frac{A}{\sqrt{\beta}}(2\pi)^{n/2}=1.$$

Găsim astfel în final pentru distribuția Gauss în cazul mai multor mărimi, expresia

$$w=\frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}}\exp\left(-\frac{1}{2}\beta_{ik}x_ix_k\right). \tag{111.6}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Să introducem mărimile

$$X_i = -\frac{\partial S}{\partial x_i} = \beta_{ik} x_k, \tag{111.7}$$

pe care le vom numi *mărimi termodinamic reciproce* cu mărimile x_i[1]. Să calculăm valoarea medie a produselor $x_i X_k$

$$\langle x_i X_k \rangle = \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}} \int \ldots \int x_i \beta_{ki} x_i \exp\left(-\frac{1}{2}\beta_{ik} x_i x_k\right) dx_1 \ldots dx_n.$$

Pentru calculul integralei să presupunem pentru moment că valoarea medie $\bar{x}_i$ nu ar fi zero, ci o anumită valoare finită x_{i0}. Atunci în (111.6) ar trebui să scriem $x_i - x_{i0}$ în locul lui x_i și, conform cu definiția valorilor medii, obținem

$$\bar{x}_i = \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}} \int \ldots \int x_i \exp\left[-\frac{1}{2}\beta_{ik}(x_i - x_{i0})(x_k - x_{k0})\right] dx_1 \ldots dx_n = x_{i0}.$$

Derivînd această egalitate în raport cu x_{i0} și punînd apoi din nou toți $\bar{x}_{i0}$ egali cu zero, obținem în dreapta δ_{ik}, iar în stînga tocmai integrala care ne trebuie. Astfel, găsim

$$\langle x_i X_k \rangle = \delta_{ik}. \tag{111.8}$$

Înlocuind aici (111.7) obținem: $\beta_{kl}\langle x_l x_i \rangle = \delta_{ik}$, de unde

$$\langle x_i x_k \rangle = \beta_{ik}^{-1} \tag{111.9}$$

unde β_{ik}^{-1} este elementul matricei inverse a matricei β_{ik}.

În sfîrșit, să determinăm și $\langle X_i X_k \rangle$. Conform cu (111.7-8) avem $\langle X_i X_k \rangle = \beta_{il}\langle x_l X_k \rangle = \beta_{il}\delta_{lk}$, adică

$$\langle X_i X_k \rangle = \beta_{ik}. \tag{111.10}$$

Se determină, de asemenea, ușor media pătratului fluctuației unei funcții oarecare $\varphi(x_1, \ldots, x_n)$. Deoarece abaterea de la valorile medii este mică, atunci $\Delta\varphi = (\partial\varphi/\partial x_i)\Delta x_i$, unde prin $\partial\varphi/\partial x_i$ se înțeleg valorile derivatelor pentru $x_1 = x_2 = \ldots = 0$. De aici

$$\langle (\Delta\varphi)^2 \rangle = \frac{\partial\varphi}{\partial x_i}\frac{\partial\varphi}{\partial x_k}\langle x_i x_k \rangle = \frac{\partial\varphi}{\partial x_i}\frac{\partial\varphi}{\partial x_k}\beta_{ik}^{-1}. \tag{111.11}$$

Dacă fluctuațiile a două mărimi oarecare x_i (fie acestea x_1 și x_2) sînt statistic independente, atunci valoarea medie $\langle x_1 x_2 \rangle$ este egală cu produsul valorilor medii $\bar{x}_1$ și $\bar{x}_2$ și cum ambele valori sînt egale cu zero, atunci este egală cu zero și media $\langle x_1 x_2 \rangle$; conform cu (111.9) aceasta înseamnă că $\beta_{12}^{-1} = 0$. Se vede ușor că în cazul distribuției gaussiene este adevărată și teorema inversă: dacă $\langle x_1 x_2 \rangle = 0$ (adică $\beta_{12}^{-1} = 0$), atunci fluctuațiile mărimilor x_1 și x_2 sînt statistic independente.

---

[1] Observăm că, datorită dependenței liniare (111.7), această reciprocitate este mutuală: dacă entropia se exprimă prin mărimile X_i, atunci

$$x_i = -\frac{\partial S}{\partial X_i}. \tag{111.7 a}$$

Într-adevăr, folosind (111.7) avem

$$dS = X_k\, dx_k = -\beta_{ki} x_i\, dx_k = -x_i\, d(\beta_{ik} x_k) = -x_i\, dX_i.$$

Într-adevăr, distribuția de probabilitate w_{12} pentru mărimile x_1 și x_2 se obține prin integrarea distribuției (111.6) peste toate celelalte variabile x_i; în acest fel se obține o expresie de forma

$$w_{12}=\text{const. } \exp\left\{-\frac{1}{2}\beta'_{11}x_1^2-\beta'_{12}x_1x_2-\frac{1}{2}\beta'_{22}x_2^2\right\}$$

(în care coeficienții β'_{ik}, în general sînt diferiți de componentele corespunzătoare ale lui β_{ik}). Aplicînd acestei distribuții formula (111.9) găsim că $\langle x_1x_2\rangle=\beta'^{-1}_{12}$. Dacă $\langle x_1x_2\rangle=0$, atunci $\beta'^{-1}_{12}=0$. Dar pentru matricea de ordinul doi, anularea componentei β'^{-1}_{12} a matricei inverse înseamnă egalitatea cu zero a componentei β'_{12} a matricei directe[1]. Ca rezultat, w_{12} se descompune într-un produs de două distribuții gaussiene pentru mărimile x_1 și x_2, ceea ce înseamnă independența lor statistică.

Problemă

Să se determine valoarea medie $\langle \exp(\alpha_i x_i)\rangle$, unde α_i sînt constante, iar x_i sînt mărimi fluctuante care se supun distribuției gaussiene (111.2).

Soluție. Trebuie să calculăm integrala

$$\langle \exp(\alpha_i x_i)\rangle = A\int \exp\left(\alpha_i x_i-\frac{1}{2}\beta_{ik}x_ix_k\right)dx_1\ldots dx_n.$$

Efectuînd transformarea (111.3), exponentul integrandului devine

$$\alpha_i x_i-\frac{1}{2}\beta_{ik}x_ix_k=\alpha_i a_{ik}x'_k-\frac{1}{2}x'^2_k=-\frac{1}{2}(x'_k-\alpha_i a_{ik})^2+\frac{1}{2}\alpha_i a_{ik}\alpha_i a_{ik}.$$

după care integrarea ne dă

$$\langle \exp(\alpha_i x_i)\rangle = \exp\left(\frac{1}{2}\alpha_i\alpha_j a_{ik}a_{lk}\right).$$

Conform cu (111.4) avem $a^{-1}_{ik}=a^{-1}_{km}\beta^{-1}_{mi}$ și apoi $a_{ik}a_{lk}=\beta^{-1}_{li}$. În acest fel, cu ajutorul lui (111.9) avem în final

$$\langle \exp(\alpha_i x_i)\rangle = \exp\left\{\frac{1}{2}\alpha_i\alpha_k\langle x_ix_k\rangle\right\}.$$

§ 112. Fluctuația mărimilor termodinamice fundamentale

Să ne ocupăm acum de calculul mediilor pătratului fluctuațiilor mărimilor termodinamice de bază, care se referă la o mică parte a corpului macroscopic. Această mică parte, se înțelege, trebuie să conțină un număr încă suficient de mare de particule. Totuși, la temperaturi foarte joase, această condiție poate fi mai slabă decît condiția (110.2) care asigură absența fluctuațiilor cuantice; în acest caz dimensiunile minime permise ale părților

[1] Pentru matricea de ordinul doi avem: $\beta^{-1}_{12}=\beta_{12}/(\beta^2_{12}-\beta_{11}\beta_{22})$.

corpului, vor fi determinate de ultima condiție[1]. Pentru a evita orice confuzie trebuie specificat că problema importanței fluctuațiilor cuantice nu are nici o legătură cu problema influenței efectelor cuantice asupra mărimilor termodinamice (ecuația de stare) ale materiei; fluctuațiile pot fi clasice și, în același timp, ecuația de stare a corpului poate să fie determinată prin formule cuantice.

Pentru mărimi ca energia, volumul ș.a., care au pe lîngă sensul termodinamic și un sens mecanic, noțiunea însăși de fluctuație este evidentă. Această noțiune trebuie, totuși, precizată pentru mărimi ca entropia și temperatura, a căror determinare este legată de observarea corpului pe intervale finite de timp. Fie, de exemplu, $S(E, V)$ entropia stării de echilibru a corpului ca funcție de energia și volumul acestuia (luate ca valori medii). Vom înțelege prin fluctuația entropiei, variația funcției $S(E, V)$, privită formal ca funcție de valorile exacte (fluctuante) ale energiei și volumului.

Așa cum am văzut în paragrafele precedente, probabilitatea w a fluctuațiilor este proporțională cu $\exp S_t$, unde S_t este entropia totală a sistemului izolat, adică a corpului întreg. O expresie alternativă a acestei formule este

$$w \backsim \exp \Delta S_t$$

unde ΔS_t este variația entropiei datorită fluctuației. Conform formulei (20.8) avem: $\Delta S_t = -R_{min}/T_0$, unde R_{min} este lucrul mecanic minim necesar pentru a efectua în mod reversibil variația mărimilor termodinamice ale unei părți mici a corpului (față de care restul corpului acționează ca un mediu extern). Astfel,

$$w \sim \exp\left(-\frac{R_{min}}{T_0}\right).$$

Substituind pentru R_{min} expresia

$$R_{min} = \Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V \qquad (112.1)$$

unde ΔE, ΔS, ΔV sînt respectiv variațiile energiei, entropiei și volumului părții date a corpului în timpul fluctuației, iar T_0 și P_0 temperatura și presiunea „mediului", adică valorile de echilibru (medii) ale temperaturii și presiunii corpului. Mai departe vom omite indicele zero la toate mărimile care apar drept coeficienți pe lîngă fluctuații; vom înțelege peste tot că este vorba despre valorile lor de echilibru. Astfel, avem

$$w \backsim \exp\left(-\frac{\Delta E - T\Delta S + P\Delta V}{T}\right). \qquad (112.2)$$

Observăm că, sub această formă, formula este aplicabilă oricărei fluctuații, fie ea mică sau mare; prin fluctuații mari aici se înțeleg fluctuații, pentru care de exemplu, ΔE este comparabilă cu energia respectivei părți mici a corpului, dar desigur mică în comparație cu energia corpului în întregime. Cînd este aplicată la o fluctuație care este mică (așa se întîmplă în general), formula (112.2) ne dă următorul rezultat.

Dezvoltînd ΔE în serie, obținem (compară cu § 21)

$$\Delta E - T\Delta S + P\Delta V = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}(\Delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}(\Delta V)^2\right]$$

[1] Astfel, pentru fluctuațiile presiunii condiția $\tau \gg \hbar/T$ cu $\tau \sim a/c$ (v. nota de la pag. 304) dă: $a \gg \hbar c/T$.

Cum ne putem convinge ușor, această expresie poate fi scrisă sub forma

$$\frac{1}{2}\left[\Delta S\,\Delta\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V+\Delta V\,\Delta\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S\right]=\frac{1}{2}(\Delta S\,\Delta T-\Delta P\,\Delta V).$$

În acest fel, obținem pentru probabilitatea fluctuațiilor (112.2) expresia

$$w\sim\exp\left(\frac{\Delta P\,\Delta V-\Delta T\,\Delta S}{2T}\right). \tag{112.3}$$

Din această formulă generală putem obține fluctuațiile diferitelor mărimi termodinamice. Să alegem pentru început ca variabile independente, variabilele V și T. Atunci

$$\Delta S=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\Delta T+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\Delta V=\frac{C_v}{T}\Delta T+\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\Delta V$$

$$\Delta P=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\Delta T+\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\Delta V$$

[v. (16.3)]. Înlocuind aceste expresii în exponentul formulei (112.3), găsim că termenii $\Delta V\,\Delta T$ se reduc și avem

$$w\sim\exp\left\{-\frac{C_v}{2T^2}(\Delta T)^2+\frac{1}{2T}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T(\Delta V^2)\right\}. \tag{112.4}$$

Această expresie se descompune în doi factori, care depind numai de ΔT sau ΔV. Cu alte cuvinte, fluctuațiile temperaturii și ale volumului sînt statistic independente și de aceea

$$\langle\Delta T\,\Delta V\rangle=0. \tag{112.5}$$

Comparînd pe rînd fiecare din cei doi factori, în care se descompune (112.4), cu formula (110.6) a distribuției Gauss, găsim următoarele expresii pentru media pătratelor fluctuațiilor temperaturii și volumului[1]

$$\langle(\Delta T)^2\rangle=\frac{T^2}{C_v} \tag{112.6}$$

$$\langle(\Delta V)^2\rangle=-T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{112.7}$$

Faptul că aceste mărimi sînt pozitive, rezultă din inegalitățile termodinamice $C_v>0$, și $(\partial P/\partial V)_T<0$.

Să alegem acum ca variabile independente în (112.3) mărimile P și S. Atunci

$$\Delta V=\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S\Delta P+\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P\Delta S$$

$$\Delta T=\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P\Delta S+\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S\Delta P=\frac{T}{C_p}\Delta S+\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S\Delta P.$$

Dar, conform formulei $dW=T\,dS+V\,dP$, avem

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P=\frac{\partial^2 W}{\partial P\,\partial S}=\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$$

[1] Dacă T se măsoară în grade, atunci $\langle(\Delta T)^2\rangle=kT^2/C_v$.

și de aceea

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta S.$$

Înlocuind ΔV și ΔT în (112.3), găsim

$$w \sim \exp\left\{\frac{1}{2T}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S (\Delta P)^2 - \frac{1}{2C_p}(\Delta S)^2\right\}. \tag{112.8}$$

Ca și în (112.4) această expresie se descompune în doi factori care depind separat de ΔP și ΔS. Cu alte cuvinte, fluctuațiile entropiei și ale presiunii sînt statistic independente[1] și de aceea

$$\langle \Delta S \Delta P \rangle = 0. \tag{112.9}$$

Pentru media pătratelor fluctuațiilor entropiei și presiunii, găsim

$$\langle (\Delta S)^2 \rangle = C_p \tag{112.10}$$

$$\langle (\Delta P)^2 \rangle = -T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S. \tag{112.11}$$

Din formulele obținute se vede că media pătratului fluctuațiilor mărimilor termodinamice aditive — volumul și entropia — este proporțională cu dimensiunile (volumul) acelei părți a corpului la care se referă. Corespunzător, fluctuația pătratică medie a acestor mărimi este proporțională cu rădăcina pătrată din volum, iar fluctuația relativă este invers proporțională cu rădăcina pătrată a volumului; acest rezultat este în acord cu considerațiile generale făcute în § 2 [formula (2.5)]. Pentru mărimi ca temperatura și presiunea, chiar fluctuația medie pătratică este invers proporțională cu rădăcina pătrată din volum.

Formula (112.7) determină fluctuația volumului unei anumite părți a corpului, care conține un număr determinat de particule N. Împărțind ambii membri ai acestei egalități la N^2, găsim fluctuația volumului raportat la o particulă

$$\left\langle \left(\Delta \frac{V}{N}\right)^2 \right\rangle = -\frac{T}{N^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \tag{112.12}$$

Evident, această mărime nu poate depinde de modul în care privim fluctuația: ca avînd loc la volum constant sau la număr de particule constant. De aceea, din (112.12) putem găsi fluctuația numărului de particule care se află într-un anumit volum separat și bine determinat din corp. Deoarece, în acest caz, V este o mărime dată, trebuie să punem

$$\Delta \frac{V}{N} = V\Delta \frac{1}{N} = -\frac{V}{N^2}\Delta N.$$

Înlocuind aceasta în (112.12), găsim

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = -\frac{TN^2}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \tag{112.13}$$

[1] Independența statistică a mărimilor T, V și S, P este evidentă din următoarele considerații. Dacă alegem ca mărimi x_i (în formulele § 111), $x_1 = \Delta S$, $x_2 = \Delta V$, atunci mărimile corespunzătoare X_i vor fi (compară cu § 22) $X_1 = \Delta T/T$, $X_2 = -\Delta P/T$. Dar $\langle x_i X_k \rangle = 0$ pentru $i \neq k$ [conform formulei generale (111.8)]; de aici rezultă imediat (112.5) și (112.9).

Pentru anumite calcule este mai comod să punem această formulă sub altă formă. Observînd că derivata $(\partial V/\partial P)_T$ se calculează pentru N constant, vom scrie

$$-\frac{N^2}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}=N\left(\frac{\partial}{\partial P}\frac{N}{V}\right)_{T,N}.$$

Dar numărul de particule N ca funcție de P, T, V în baza considerațiilor de aditivitate, trebuie să aibă forma $N=Vf(P, T)$ (compară cu § 24); cu alte cuvinte, N/V este funcție numai de P și T și, de aceea, este indiferent dacă facem diferențierea lui N/V la N constant sau V constant, astfel că putem scrie

$$N\left(\frac{\partial}{\partial P}\frac{N}{V}\right)_{T,N}=\frac{N}{V}\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{T,V}=\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V}=\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

[am folosit formula $N/V=(\partial P/\partial \mu)_{T,V}$, care rezultă din formula (24.14)$d\Omega = -V\,dP-S\,dT=-S\,dT-N\,d\mu$]. Astfel, obținem următoarea formulă pentru fluctuația numărului de particule[1]

$$\langle(\Delta N)^2\rangle=T\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}. \qquad (112.14)$$

Pe lîngă mărimile termodinamice examinate, corpul este caracterizat, de asemenea, de impulsul P al mișcării sale macroscopice în raport cu mediul exterior. În stare de echilibru nu există nici o mișcare macroscopică de ansamblu a corpului, adică $P=0$. Mișcarea poate, totuși, să apară ca urmare a fluctuațiilor; să determinăm probabilitatea unei astfel de fluctuații. Lucrul mecanic minim R_{min} în acest caz este egal simplu cu energia cinetică a corpului

$$R_{min}=\frac{P^2}{2M}=\frac{Mv^2}{2}$$

unde M este masa acestuia, iar $v=P/M$ este viteza mișcării sale macroscopice. Astfel, avem pentru probabilitatea căutată

$$w\sim\exp\left(-\frac{Mv^2}{2T}\right). \qquad (112.15)$$

---

[1] Această formulă se poate obține ușor și direct din distribuția Gibbs. Conform definiției valorilor medii avem

$$\overline{N}=e^{\Omega/T}\sum_N Ne^{\mu N/T}\sum_n e^{-E_{nN}/T}.$$

Derivînd această relație în raport cu μ (la T și V constante), obținem

$$\frac{\partial\overline{N}}{\partial\mu}=\frac{1}{T}e^{\Omega/T}\sum_N\left(N^2+N\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)e^{\mu N/T}\sum_n e^{-E_{nN}/T}=\frac{1}{T}\left(\langle N^2\rangle+\overline{N}\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right).$$

Dar $\partial\Omega/\partial\mu=-N$, astfel că

$$\frac{\partial\overline{N}}{\partial\mu}=\frac{1}{T}(\langle N^2\rangle-\overline{N}^2)=\frac{1}{T}\langle(\Delta N)^2\rangle$$

de unde se obține formula (112.14).

Pornind de la distribuția Gibbs, s-ar putea obține expresiile și pentru fluctuațiile altor mărimi termodinamice.

Observăm că fluctuația vitezei este statistic independentă de fluctuațiile altor mărimi termodinamice. Media pătratului fluctuațiilor fiecăreia din componentele cartesiene ale vitezei este egală cu

$$\langle(\Delta v_x)^2\rangle = \frac{T}{M}; \qquad (112.16)$$

aceasta este invers proporțională cu masa corpului.

Din formulele obținute se vede că media pătratului fluctuațiilor unor mărimi ca energia, volumul, presiunea, viteza, tinde către zero la zero absolut (fiind proporțională cu temperatura). Aceasta este o proprietate generală a tuturor mărimilor termodinamice care au și un sens pur mecanic, dar, în general, acest lucru nu este adevărat pentru mărimi pur termodinamice, ca entropia și temperatura.

Formula (112.6) pentru fluctuațiile temperaturii poate fi discutată și dintr-un alt punct de vedere. După cum știm, noțiunea de temperatură poate fi introdusă prin intermediul distribuției Gibbs; în acest caz, temperatura este considerată ca un parametru ce caracterizează această distribuție. Aplicată la un corp izolat, distribuția Gibbs descrie complet proprietățile sale statistice, cu excepția faptului că ea dă foarte mici (însă diferite de zero) fluctuații ale energiei totale a corpului, care în realitate nu trebuie să existe (v. pag. 82). Din contră, dacă considerăm energia ca o mărime dată, atunci nu-i putem atribui corpului o temperatură determinată și trebuie considerat că aceasta din urmă fluctuează, mărimea fluctuațiilor fiind dată de formula (112.6), în care C_v este capacitatea calorică a corpului în întregime. Evident, această mărime caracterizează precizia cu care poate fi determinată temperatura corpului izolat.

Probleme

1. Să se găsească media pătratului fluctuațiilor energiei (folosind ca variabile independente V și T).

Soluție. Avem

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \Delta T = \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]\Delta V + C_v \Delta T.$$

Ridicînd la pătrat și mediind, obținem

$$\langle(\Delta E)^2\rangle = -\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]^2 T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + C_v T^2.$$

2. Folosind variabilele P și S să se găsească $\langle(\Delta W)^2\rangle$.

Soluție.

$$\langle(\Delta W)^2\rangle = -TV^2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S + T^2 C_p.$$

3. Folosind variabilele V și T să se găsească $\langle\Delta T \Delta P\rangle$.

Soluție.

$$\langle\Delta T \Delta P\rangle = \frac{T^2}{C_v}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

4. Folosind variabilele V și T să se găsească $\langle \Delta V \Delta P \rangle$.

Soluție.

$$\langle \Delta V \Delta P \rangle = -T.$$

5. Folosind variabilele V și T să se găsească $\langle \Delta S \Delta V \rangle$.

Soluție.

$$\langle \Delta S \Delta V \rangle = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P T.$$

6. Folosind variabilele V și T să se găsească $\langle \Delta S \Delta T \rangle$.

Soluție.

$$\langle \Delta S \Delta T \rangle = T.$$

7. Să se găsească media pătratului fluctuațiilor abaterii de la verticală a unui pendul matematic suspendat.

Soluție. Fie l lungimea pendulului, m masa sa, φ unghiul de deviere de la verticală. Lucrul R_{mtn} în cazul dat este egal simplu cu lucrul mecanic efectuat împotriva forței gravitaționale pentru devierea pendulului; pentru φ mic: $R_{mtn} = (1/2) mg.l\varphi^2$. De aici

$$\langle \varphi^2 \rangle = \frac{T}{mgl}.$$

8. Să se găsească media pătratului fluctuațiilor deplasării punctelor unei corzi întinse.

Soluție. Fie l lungimea corzii și F forța de tensiune. Să considerăm un punct care se află la distanța x de unul din capetele corzii și fie y deplasarea lui transversală. Pentru determinarea lui $\langle y^2 \rangle$ trebuie să considerăm forma de echilibru a corzii la o deplasare y dată a punctului x; ea este formată din două segmente de dreaptă între punctele de fixare a corzii și punctul (x, y). Lucrul cheltuit pentru această deformare a corzii este

$$R_{mtn} = F(\sqrt{x^2+y^2} - x) + F[\sqrt{(l-x)^2+y^2} - (l-x)] \approx \frac{Fy^2}{2} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{l-x} \right)$$

De aici găsim pentru media pătratului

$$\langle y^2 \rangle = \frac{T}{Fl} x(l-x).$$

9. Să se determine valoarea medie a produsului fluctuațiilor a două puncte diferite ale corzii.

Soluție. Fie y_1 și y_2 deplasările transversale ale punctelor, care se află la distanțele x_1 și x_2 de unul din capetele corzii (fie $x_2 > x_1$). Forma de echilibru pentru y_1 și y_2 date este formată din trei segmente și lucrul minim este

$$R_{mtn} = \frac{F}{2} \left(y_1^2 \frac{x_2}{x_1(x_2-x_1)} + y_2^2 \frac{l-x_1}{(l-x_2)(x_2-x_1)} - 2y_1y_2 \frac{1}{x_2-x_1} \right).$$

Conform formulei (111.8) găsim

$$\langle y_1 y_2 \rangle = \frac{T}{Fl} x_1(l-x_2).$$

§ 113. Fluctuații în gazul ideal

Media pătratului fluctuațiilor numărului de particule dintr-un gaz ideal obișnuit, care se află într-un anumit volum mic separat din gaz, se obține înlocuind în formula (112.13) $V = NT/P$. Aceasta ne dă rezultatul simplu

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = N. \qquad (113.1)$$

Fluctuația relativă a numărului de particule este egală, prin urmare, cu inversul rădăcinii pătrate din numărul mediu de particule

$$\frac{\langle(\Delta N)^2\rangle^{1/2}}{N}=\frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Pentru a calcula fluctuația numărului de particule într-un gaz Fermi sau Bose ideale trebuie să folosim formula (112.14), înlocuind în ea expresia (56.5) pentru N ca funcție de μ, T, V obținută prin integrarea funcției de distribuție corespunzătoare. Nu vom scrie aici expresiile respective, care sînt destul de complicate. Am văzut că în gazul Bose la temperaturi $T<T_0$ (v. § 62), presiunea nu depinde de volum, cu alte cuvinte, compresibilitatea gazului tinde către infinit. Conform formulei (112.13) în acest caz ar trebui ca și fluctuațiile numărului de particule să devină infinite. Aceasta înseamnă că la calculul fluctuațiilor într-un gaz Bose la temperaturi joase nu putem, în nici un caz, neglija interacția între particule, oricît de mică ar fi aceasta; luarea în considerație a acestei interacții ar duce la fluctuații finite.

Mai departe să examinăm fluctuațiile în distribuția particulelor gazului pe diferitele stări cuantice. Să luăm din nou în considerație stările cuantice ale particulelor (incluzînd în acestea și stările corespunzătoare mișcării de translație) și fie n_k numerele lor de ocupare.

Să considerăm cele n_k particule care se află în starea cuantică k; avînd în vedere independența statistică completă a acestor particule față de restul particulelor din gaz (compară cu § 37), le putem aplica formula (112.14)

$$\langle(\Delta n_k)^2\rangle=T\frac{\partial\bar{n}_k}{\partial\mu}. \tag{113.2}$$

Pentru un gaz Fermi, trebuie să punem aici

$$\bar{n}_k=[e^{(\varepsilon_k-\mu)/T}+1]^{-1}.$$

Efectuînd derivarea, găsim

$$\langle(\Delta n_k)^2\rangle=\bar{n}_k(1-\bar{n}_k). \tag{113.3}$$

În mod analog găsim pentru gazul Bose

$$\langle(\Delta n_k)^2\rangle=\bar{n}_k(1+\bar{n}_k). \tag{113.4}$$

Pentru un gaz Boltzmann, înlocuind $n_k=\exp[(\mu-\varepsilon_k)/T]$, natural, se obține formula

$$\langle(\Delta n_k)^2\rangle=\bar{n}_k \tag{113.5}$$

în care trece, pentru $\bar{n}_k\ll 1$ atît (113.4), cît și (113.5).

Să sumăm formulele (113.4) sau (113.5) pe grupe de G_j stări vecine și care conțin în total $N_j=\sum n_k$ particule. Pe baza independenței statistice amintite mai sus, obținem

$$\langle(\Delta N_j)^2\rangle=G_j\bar{n}_j(1\mp\bar{n}_j)=\bar{N}_j\left(1\mp\frac{\bar{N}_j}{G_j}\right) \tag{113.6}$$

unde $\bar{n}_j$ este valoarea comună a numărului mediu $\bar{n}_k$ pentru stările vecine, iar $\bar{N}_j=\bar{n}_jG_j$.

Formulele obținute pot fi aplicate, în particular, radiației termice (gazul Bose de echilibru format din fotoni), pentru care trebuie să punem, în (113.4) $\mu=0$. Să examinăm totalitatea stărilor cuantice ale fotonilor (în volumul V) cu frecvențe apropiate aflate în intervalul $\Delta\omega_j$; numărul acestor stări este egal cu $G_j=V\omega_j^2\Delta\omega_j/\pi^2c^3$ [v. (63.3)]. Energia totală a cuantelor din acest interval de frecvențe este $E_{\Delta\omega_j}=N_j\hbar\omega_j$. Înmulțind formula (113.6) cu $(\hbar\omega_j)^2$ și omițînd indicele j, obținem următoarea expresie pentru fluctuația energiei $E_{\Delta\omega}$ în radiația termică din intervalul respectiv de frecvențe (formulă obținută pentru prima dată de *Einstein*, în 1909)

$$\langle(\Delta E_{\Delta\omega})^2\rangle=\hbar\omega\cdot E_{\Delta\omega}+\frac{\pi^2c^3(E_{\Delta\omega})^2}{V\omega^2\Delta\omega}. \tag{113.7}$$

Problemă

Să se determine $\langle(\Delta N)^2\rangle$ pentru un gaz electronic care se află la temperaturi mici față de temperatura de degenerare.

Soluție. Pentru calculul derivatei $(\partial N/\partial\mu)_T$ putem folosi expresia (57.3) a lui μ la zero absolut. Calcule simple ne dau

$$\langle(\Delta N)^2\rangle=\frac{3^{1/3}mT}{\pi^{4/3}\hbar^2}\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}V.$$

§ 114. Formula Poisson

Cunoscînd media pătratului fluctuațiilor numărului de particule într-un volum dat al gazului (113.1), se poate scrie distribuția gaussiană corespunzătoare distribuției de probabilitate a fluctuațiilor acestui număr

$$w(N)\mathrm{d}N=\frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{N}}}\exp\left\{-\frac{(N-\bar{N})^2}{2\bar{N}}\right\}\mathrm{d}N. \tag{114.1}$$

Această formulă este aplicabilă totuși numai în cazul în care fluctuațiile sînt mici, adică atunci cînd abaterea $N-\bar{N}$ este mic față de $\bar{N}$.

Dacă volumul de gaz ales de noi este suficient de mic, atunci numărul de particule din el este de asemenea mic și prezintă interes studiul fluctuațiilor mari, pentru care $N-\bar{N}$ devine comparabil cu $\bar{N}$. Observăm că această problemă are sens numai în cazul gazului Boltzmann, deoarece în gazele Fermi și Bose probabilitatea unor astfel de fluctuații nu poate fi prea mare decît în volume suficient de mici pentru ca fluctuațiile cuantice să devină importante.

Pentru a rezolva problema pusă, cel mai simplu este să procedăm în felul următor. Fie V_0 și N_0 respectiv volumul total al gazului și numărul de particule corespunzător, iar V o parte mică a volumului total V_0. Pe baza omogenității gazului, evident că probabilitatea ca o particulă să se afle în volumul V este egală cu raportul V/V_0, iar probabilitatea ca în acest volum să se găsească N particule este $(V/V_0)^N$. Analog, probabilitatea ca să nu găsim o particulă în V este $1-V/V_0$, iar probabilitatea ca restul de N_0-N particule

să nu se afle în V este $(1-V/V_0)^{N_0-N}$. Prin urmare, probabilitatea w_N ca volumul V să conțină N particule este

$$w_N = \frac{N_0!}{N!(N_0-N)!}\left(\frac{V}{V_0}\right)^N\left(1-\frac{V}{V_0}\right)^{N_0-N} \tag{114.2}$$

unde s-a introdus factorul care determină numărul modurilor de a alege N particule din N_0.

În cazul care ne interesează $V \ll V_0$ și numărul N, deși poate diferi considerabil de $\bar{N}$, este totuși mic față de N_0. În acest caz putem face aproximația $N_0! \approx (N_0-N)!\, N_0^N$ și neglijînd pe N în exponentul expresiei de mai sus, obținem

$$w_N = \frac{1}{N!}\left(\frac{N_0 V}{V_0}\right)^N\left(1-\frac{V}{V_0}\right)^{N_0}.$$

Dar N_0V/V_0 nu este altceva decît numărul mediu $\bar{N}$ de particule din volumul V. De aceea avem

$$w_N = \frac{\bar{N}^N}{N!}\left(1-\frac{\bar{N}}{N_0}\right)^{N_0}.$$

În sfîrșit, folosind formula

$$\lim_{n\to\infty}\left(1-\frac{x}{n}\right)^n = e^{-x}$$

putem înlocui pe $(1-\bar{N}/N_0)^{N_0}$, pentru N_0 mare, cu $\exp(-\bar{N})$ și obținem forma finală a distribuției de probabilitate căutată[1]

$$w_N = \frac{\bar{N}^N \exp(-\bar{N})}{N!}. \tag{114.3}$$

Aceasta este așa-numita *formula Poisson*. Ne putem convinge ușor că probabilitatea satisface condiția de normare $\sum_{N=0}^{\infty} w_N = 1$.

Să calculăm cu ajutorul acestei formule media pătratului fluctuației numărului de particule. Scriem

$$\langle N^2\rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N^2 w_N = \exp(-\bar{N}) \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\bar{N}^N N}{(N-1)!} =$$

$$= \exp(-\bar{N})\left[\sum_{N=2}^{\infty}\frac{\bar{N}^N}{(N-2)!} + \sum_{N=1}^{\infty}\frac{\bar{N}^N}{(N-1)!}\right] = \bar{N}^2 + \bar{N}.$$

---

[1] Pentru fluctuații mici ($|N-\bar{N}| \ll \bar{N}$, $\bar{N}$ — mare) această formulă, natural, trece în formula (114.1). De aceasta ne putem convinge ușor folosind formula asimptotică a lui Stirling pentru factoriale din numere N mari.

$$N! = \sqrt{2\pi N}\cdot N^N \exp(-N)$$

și dezvoltînd $\ln w_N$ în serie după puterile lui $N-\bar{N}$.

De aici găsim pentru fluctuaţia căutată valoarea precedentă

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \bar{N}^2 = \bar{N}. \qquad (114.4)$$

În acest fel, media pătratului fluctuaţiilor numărului de particule este egal cu $\bar{N}$ nu numai pentru valori mari, dar în general pentru orice valori ale lui $\bar{N}$.

Observăm că formula (114.3) poate fi obţinută şi direct din distribuţia Gibbs. Conform acesteia, probabilitatea valorilor lui N se poate obţine din formula

$$\exp\left\{\frac{\Omega + \mu N - \sum \varepsilon_k}{T}\right\}$$

unde $\sum \varepsilon_k$ este suma energiilor particulelor independente. Pentru a obţine probabilitatea w_N, trebuie să sumăm aceste expresii pe toate stările cuantice ale particulelor care se află în volumul V. Efectuînd sumarea după stările fiecărei particule independent, trebuie în acelaşi timp să împărţim cu $N!$ (v. § 41), astfel că se obţine

$$w_N = \frac{e^{\Omega/T}}{N!}\left(\sum_k e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}}\right)^N = \frac{e^{\Omega/T}}{N!}\left(\sum_k n_k\right)^N.$$

Dar suma care apare aici nu este altceva decît numărul mediu de particule $\bar{N}$ din volumul respectiv. Ca urmare, găsim: $w_N = \text{const.}\ N^N/N!$, după care din condiţia de normare găsim $\text{const.} = \exp(-\bar{N})$[1], ceea ce ne duce din nou la formula (114.3).

§ 115. Fluctuaţii în soluţii

Fluctuaţiile mărimilor termodinamice în soluţii pot fi calculate prin aceleaşi metode cu ajutorul cărora au fost examinate în § 112 fluctuaţiile în corpurile formate din particule identice. Calculele se simplifică în mod esenţial dacă se procedează după cum urmează.

Să considerăm o parte mică oarecare a soluţiei, parte care conţine N molecule ale solventului şi ne propunem să calculăm fluctuaţia medie a numărului de molecule n ale substanţei dizolvate din această parte a soluţiei sau, ceea ce este acelaşi lucru, fluctuaţia concentraţiei $c = n/N$ din ea. În acest scop, vom considera cel mai complet echilibru posibil pentru o valoare de neechilibru a lui n (v. nota de la pag. 305). Faptul că concentraţia este dată, nu afectează echilibrul dintre mica parte şi restul soluţiei cu privire la schimbul de energie între acestea sau variaţia de volum a părţii considerate. Prima condiţie (v. § 9) afirmă că temperatura rămîne constantă în întreaga soluţie, iar a doua înseamnă că presiunea este constantă peste tot (§ 12). Astfel, pentru calculul mediei pătratului $\langle (\Delta c)^2 \rangle$ este suficient să examinăm fluctuaţia concentraţiei la temperatură şi presiune constante.

[1] Aceasta înseamnă de fapt că $\Omega = -PV = -\bar{N}T$ în acord cu ecuaţia de starea a gazului ideal.

Acest lucru arată că, pe de o parte, fluctuațiile concentrației, iar pe de altă parte fluctuațiile temperaturii și presiunii sînt statistic independente; cu alte cuvinte[1]

$$\langle \Delta T\, \Delta c\rangle = 0, \quad \langle \Delta c\, \Delta P\rangle = 0. \tag{115.1}$$

Lucrul minim, necesar pentru variația lui n cu Δn la temperatură și presiune constante, conform cu (96.1) este $R_{min} = \Delta\Phi - \mu'\Delta n$, unde μ' este potențialul chimic al substanței dizolvate. Dezvoltînd $\Delta\Phi$ după puterile lui Δn, avem

$$\Delta\Phi \approx \left(\frac{\partial\Phi}{\partial n}\right)_{P,T}\Delta n + \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial n^2}\right)_{P,T}\frac{(\Delta n^2)}{2} = \mu'\Delta n + \left(\frac{\partial\mu'}{\partial n}\right)_{P,T}\frac{(\Delta n)^2}{2}$$

astfel că

$$R_{min} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial\mu'}{\partial n}\right)_{P,T}(\Delta n)^2.$$

Substituind această expresie în formula generală (112.1) și comparînd cu formula distribuției Gauss (110.5), obținem pentru media pătratului fluctuațiilor lui n

$$\langle(\Delta n)^2\rangle = \frac{T}{(\partial\mu'/\partial n)_{P,T}}. \tag{115.2}$$

sau, împărțind cu N^2, pentru media pătratului fluctuațiilor concentrației găsim

$$\langle(\Delta c)^2\rangle = \frac{T}{N(\partial\mu'/\partial c)_{P,T}}. \tag{115.3}$$

Așa cum trebuie, ultimul rezultat (v. pag. 311) ne arată că fluctuația pătratică este invers proporțională cu numărul de particule N din partea respectivă a soluției.

Pentru soluții slabe $\partial\mu'/\partial n = T/n$ și formula (115.2) ne dă

$$\langle(\Delta n)^2\rangle = n. \tag{115.4}$$

Atragem atenția asupra analogiei (care era de așteptat) cu formula (113.1) pentru fluctuațiile numărului de particule dintr-un gaz ideal.

§ 116. Corelația spațială a fluctuațiilor densității

Afirmația conform căreia într-un mediu omogen și izotrop (gaz sau lichid) pozițiile tuturor particulelor sînt egal de probabile se aplică la fiecare particulă separat, cu condiția ca toate celelalte particule să aibă poziții arbi-

[1] Mai riguros ne putem convinge de aceasta prin metoda indicată în nota de la pag. 311. Cu ajutorul relației termodinamice $dE = T\,dS - P\,dV + \mu'\,dn$ (pentru N=const.) transcriem formula (96.1) sub forma

$$dR_{min} = (T - T_0)\,dS - (P - P_0)\,dV + (\mu' - \mu'_0)\,dn.$$

De aici se vede că dacă alegem drept mărimi x_i următoarele: $x_1 = \Delta S$, $x_2 = \Delta V$, $x_3 = \Delta n$, atunci reciprocile lor termodinamice vor fi: $X_1 = -\Delta T/T$, $X_2 = \Delta P/T$, $X_3 = \Delta\mu'/T$. Egalitatea (115.1) rezultă atunci din $\langle x_3 X_1\rangle = 0$, $\langle x_3 X_2\rangle = 0$.

trare. Această afirmație sigur nu contrazice faptul că, datorită interacțiilor, trebuie să existe o anumită corelație între pozițiile diferitelor particule. Aceasta înseamnă că dacă considerăm, să spunem, două particule la același timp, atunci pentru o poziție dată a uneia din ele diferitele poziții ale celeilalte nu vor mai fi egal de probabile.

Să notăm cu $n(r)$ densitatea exactă (fluctuantă) a numărului de particule, produsul $n\,dV$ este numărul de particule care se găsesc (la momentul dat) în elementul de volum dV. Pentru a caracteriza corelația între pozițiile particulelor în două puncte ale spațiului, introducem funcția de corelație spațială a fluctuațiilor densității

$$\langle \Delta n_1 \Delta n_2 \rangle = \overline{n_1 n_2} - \bar{n}^2 \tag{116.1}$$

unde $\Delta n = n - \bar{n}$, iar indicii 1 și 2 notează valorile lui $n(\mathbf{r})$ în două puncte ale spațiului $\mathbf{r}_1$ și $\mathbf{r}_2$. Într-un mediu omogen și izotrop funcția de corelație depinde numai de valoarea absolută $\mathbf{r} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, adică de distanța dintre cele două puncte. Pentru $r \to \infty$ fluctuațiile în punctele $\mathbf{r}_1$ și $\mathbf{r}_2$ devin statistic independente și funcția de corelație tinde către zero.

Sensul fizic al funcției de corelație astfel introduse poate fi clarificat în felul următor. Datorită faptului că volumul considerat dV este infinitezimal, în el nu se poate afla decît cel mult o particulă; probabilitatea ca să găsim acolo simultan două particule este o mărime mică de ordin superior. De aceea, numărul mediu de particule $\bar{n}\,dV$ este, în același timp, probabilitatea de a găsi particula în elementul de volum dV. Să notăm cu $\bar{n} w_{12}(\mathbf{r})\,dV_2$ probabilitatea ca particula să se afle în elementul de volum dV_2 cu condiția ca o particulă să se găsească în dV_1 ($w_{12} \to 1$ pentru $r \to \infty$). Din cele spuse rezultă clar că valoarea medie este

$$\langle n_1\,dV_1 \cdot n_2\,dV_2 \rangle = \bar{n}\,dV_1 \cdot \bar{n} w_{12}\,dV_2.$$

De aici: $\langle n_1 n_2 \rangle = w_{12}\bar{n}^2$. În această egalitate, care este adevărată pentru $\mathbf{r}_1 \neq \mathbf{r}_2$, nu putem trece la limita $\mathbf{r}_2 \to \mathbf{r}_1$, deoarece în deducere nu s-a ținut cont de faptul că dacă $\mathbf{r}_1$ și $\mathbf{r}_2$ coincid, atunci particula aflată în dV_1 se află și în dV_2. Se vede ușor că relația care ia în considerație această situație are forma

$$\langle n_1 n_2 \rangle = \bar{n}^2 w_{12} + \bar{n}\,\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1). \tag{116.2}$$

Într-adevăr, să separăm un anumit volum mic ΔV și, înmulțind (116.2) cu $dV_1\,dV_2$, să integrăm pe acest volum. Termenul $\bar{n}^2 w_{12}$ dă o mărime mică de ordinul doi [proporțională cu $(\Delta V)^2$]; termenul cu funcția δ, însă, dă mărimea de primul ordin în $\bar{n}\Delta V$, așa cum și trebuie să fie, deoarece (cu precizie pînă la termeni de ordinul întîi) în micul volum considerat se poate găsi fie o particulă, fie nici una.

Termenul cu funcția δ poate fi separat și din funcția de corelație (116.1), scriind această relație sub forma

$$\langle \Delta n_1\,\Delta n_2 \rangle = \bar{n}\,\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) + \bar{n}\nu(r) \tag{116.3}$$

unde

$$\nu(r) = \bar{n}[w_{12}(r) - 1]. \tag{116.4}$$

Vom numi funcție de corelație atît funcția inițială $\langle \Delta n_1 \, \Delta n_2 \rangle$, cît și funcția $\nu(r)$[1].

Să integrăm acum egalitatea (116.3) după $dV_1 \, dV_2$ pe un anumit volum finit V. Introducînd numărul total de particule N din acest volum (astfel că $\bar{n}V = \bar{N}$), obținem

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \bar{N} + \bar{n} \iint \nu(r) \, dV_1 \, dV_2$$

sau, trecînd de la integrarea după $dV_1 \, dV_2$ la integrarea după coordonatele unei particule și după coordonata relativă $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$, avem

$$\int \nu \, dV = \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\bar{N}} - 1. \tag{116.5}$$

În acest fel, integrala din funcția de corelație pe un anumit volum se exprimă prin media pătratului fluctuației numărului total de particule din acestvolum. Folosind pentru aceasta din urmă formula termodinamică (112.3) se poate exprima această integrală prin mărimi termodinamice

$$\int \nu \, dV = -\frac{TN}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - 1. \tag{116.6}$$

Așa cum trebuie, în cazul gazului ideal clasic această integrală este zero: într-un astfel de gaz nu există nici o corelație între pozițiile particulelor, deoarece între ele nu există interacție, nici directă, nici de schimb (ca în gazul ideal cuantic).

Din contră, într-un lichid (departe de punctul critic) primul termen din expresia (116.6) este mic în comparație cu unitatea, datorită compresibilității reduse a lichidului, astfel că integrala este apropiată de -1[2].

Forțele de interacție fundamentale care acționează asupra particulelor lichidului au o rază de acțiune de ordinul dimensiunilor moleculare a. Datorită acestor forțe, funcția de corelație $\nu(r)$ scade cu distanța după o lege exponențială, cu exponentul[3] $\sim r/a$.

Deoarece fluctuațiile densității și ale temperaturii sînt statistic independente, pentru studiul fluctuațiilor de densitate putem presupune temperatura constantă. Prin definiție, și volumul total al corpului va fi considerat constant. În aceste condiții, lucrul minim necesar pentru a scoate corpul din echilibru va fi egal cu variația ΔF_t a energiei sale libere totale. Ca urmare, probabilitatea fluctuațiilor va fi

$$w \backsim \exp\left(-\frac{\Delta F_t}{T} \right). \tag{116.7}$$

Variația energiei libere, determinată de fluctuațiile de densitate, poate fi scrisă sub forma

$$\Delta F_t = \frac{1}{2} \iint \varphi(r) \Delta n_1 \Delta n_2 \, dV_1 \, dV_2. \tag{116.8}$$

---

[1] Funcția $\nu(r)$ se deosebește de funcția $\omega_{12}(r)$ introdusă în § 79 numai prin normare: $\bar{n}\omega_{12} = \nu$.

[2] Valoarea -1 ar corespunde impenetrabilității particulelor de lichid, considerate ca sfere rigide, iar lichidul ca fiind format prin împachetarea completă a acestor sfere.

[3] Există, totuși, și forțe de interacție slabe, dar de rază de acțiune mare (forțe van der Waals). Aceste forțe duc la apariția în funcția de corelație a unui termen care scade mult mai lent cu distanța (după o lege putere) (v. vol. IX).

Să arătăm acum în ce mod funcția de corelație $\nu(r)$ poate fi determinată din $\varphi(r)$[1].

Considerînd corpul mare, dar de volum finit V, dezvoltăm pe Δn în serie Fourier

$$\Delta n = \sum_{\mathbf{k}} \Delta n_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kr}}, \quad \Delta n_{\mathbf{k}} = \frac{1}{V}\int \Delta n \cdot e^{-i\mathbf{kr}}\, dV \tag{116.9}$$

(avînd în vedere că Δn este real, avem: $\Delta n_{-\mathbf{k}} = \Delta n_{\mathbf{k}}^*$). Prin substituirea acestor expresii în (116.8) și integrare, toți termenii care conțin produse de forma $\Delta n_{\mathbf{k}} \Delta n_{\mathbf{k}'} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\mathbf{r}}$, $\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}$, dau zero și obținem

$$\Delta F_t = \frac{V}{2}\sum_{\mathbf{k}} |\Delta n_{\mathbf{k}}|^2 \varphi(k) \tag{116.10}$$

unde s-a folosit aceeași literă φ, dar cu argumentul k pentru a desemna transformata Fourier a lui $\varphi(r)$

$$\varphi(k) = \int \varphi(r) e^{-i\mathbf{kr}} dV. \tag{116.11}$$

Deoarece fiecare termen al sumei depinde numai de un singur $\Delta n_{\mathbf{k}}$, fluctuațiile acestor mărimi sînt independente statistic. Fiecare termen pătratic $|\Delta n_{\mathbf{k}}|^2$ intră în sumă de două ori ($\pm k$), astfel că distribuția de probabilitate a fluctuațiilor sale este

$$w \backsim \exp\left\{-\frac{V}{T}\varphi(k)|\Delta n_{\mathbf{k}}|^2\right\}.$$

În sfîrșit, avînd în vedere că $|\Delta n_{\mathbf{k}}|^2$ este suma pătratelor a două mărimi independente ($\Delta n_{\mathbf{k}}$ este complex), găsim de aici pentru media pătratului fluctuațiilor

$$\langle |\Delta n_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = \frac{T}{V\varphi(k)}. \tag{116.12}$$

Pe de altă parte, înmulțind egalitatea (116.3) de ambele părți cu $\exp(-i\mathbf{kr}) = \exp[-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)]$ și integrînd după $dV_1\, dV_2$, obținem

$$\langle |\Delta n_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = \frac{\bar{n}}{V}[1 + \nu(k)], \quad \nu(k) = \int \nu(r) e^{-i\mathbf{kr}} dV. \tag{116.13}$$

În sfîrșit, substituind aici (116.12), ajungem la rezultatul dorit

$$\nu(k) = \frac{T}{\bar{n}\varphi(k)} - 1. \tag{116.14}$$

Problemă

Să se determine primul termen al dezvoltării funcției de corelație a unui gaz rarefiat, după puterile lui N/V.

Soluție. Plecăm de la formula (79.2). În prima aproximație se poate considera că toate celelalte particule, în afară de cele două date, se află departe una de alta și interacția lor poate fi

[1] După terminologia matematică, $\varphi(r)$ este variația a doua a derivatei lui ΔF_t după $n(r)$.

neglijată, astfel că integrarea ne dă V^{N-2}. Cu aceeași precizie putem pune $F=F_{id}$. Ca rezultat avem

$$\nu(r)=\bar{n}[e^{-U(r)/T}-1]$$

unde $U(r)$ este energia de interacție a două particule din gaz.

Observăm că substituția acestui rezultat în (79.1) dă pentru energia gazului

$$E=E_{id}+\frac{N^2}{2V^2}V\int U\left(1+\frac{\nu}{n}\right)dV=E_{id}+\frac{N^2}{2V}\int Ue^{-U/T}dV.$$

Acest rezultat este în deplin acord cu formulele (74.4–5) pentru energia liberă a unui gaz slab neideal.

§ 117. Corelația fluctuațiilor densității în gazul degenerat

Așa cum s-a menționat în paragraful precedent, în gazul clasic ideal nu există corelații între pozițiile diferitelor particule. În mecanica cuantică, totuși, această corelație apare datorită interacției indirecte între particule pe baza principiului de simetrie a funcțiilor de undă[1].

Problema determinării funcției de corelație în gazul degenerat poate fi determinată, cel mai simplu, folosind metoda celei de a doua cuantificări (care deja a fost aplicată în § 80 pentru calculul energiei gazului electronic).

După cum se știe, în această metodă densității numărului de particule îi corespunde operatorul

$$\hat{n}(\mathbf{r})=\hat{\psi}^+(\mathbf{r})\hat{\psi}(\mathbf{r});$$

după înlocuirea operatorilor ψ (80.5), această expresie se exprimă prin suma

$$\hat{n}(\mathbf{r})=\sum_{\sigma\sigma'\mathbf{p}\mathbf{p}'}\hat{a}^+_{\mathbf{p}\sigma}\hat{a}_{\mathbf{p}'\sigma'}\psi^*_{\mathbf{p}\sigma}(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{p}'\sigma'}(\mathbf{r}) \qquad (117.1)$$

unde sumarea se face după toate valorile impulsurilor $\mathbf{p}$, $\mathbf{p}'$ (pentru particule libere în volumul V) și după proiecțiile spinului[2]. Dar avînd în vedere ortogonalitatea funcțiilor de undă de spin, care corespund la valori diferite ale lui σ, de fapt, sînt diferiți de zero numai termenii cu $\sigma=\sigma'$. În produsele $\psi^*_{\mathbf{p}\sigma}\psi_{\mathbf{p}'\sigma}$ factorii de normare spinoriali dau unu, astfel că funcțiile de undă pot fi scrise simplu sub forma undelor plane de coordonate

$$\psi_{\mathbf{p}}=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} \qquad (117.2)$$

Se vede ușor că elementele diagonale ale sumei (117.1) ($\mathbf{p}=\mathbf{p}'$) dau densitatea medie $\bar{n}$: deoarece operatorul $\hat{a}^+_{\mathbf{p}\sigma}\hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}$ este simplu numărul de particule în starea cuantică dată, atunci suma acestor termeni este egală cu

$$\frac{1}{V}\sum_{\sigma\mathbf{p}}n_{\mathbf{p}\sigma}=\frac{N}{V}=\bar{n}.$$

[1] Corelația fluctuațiilor într-un gaz Fermi a fost studiată de către *V. S. Firsov* (1937), iar într-un gaz Bose, de către *A. D. Galanin* (1940).

[2] Reamintim că funcția de undă a particulei cu spin este un spinor și produsul funcțiilor în (117.1) este în realitate „produsul scalar" a unui spinor covariant cu unul contravariant cu sumarea corespunzătoare după indicii spinoriali (care nu trebuie confundați cu indicii σ, σ', care indică valorile proprii ale proiecției spinului în stările date).

De aceea, putem scrie

$$\Delta\hat{n} = \hat{n}(\mathbf{r}) - \bar{n} = \sum_{\sigma pp'}{}' \hat{a}^{+}_{p\sigma}\hat{a}_{p'\sigma}\psi^{*}_{p}\psi_{p'} \qquad (117.3)$$

unde accentul la sumare înseamnă că termenii diagonali trebuie omiși. Cu ajutorul acestei expresii, nu prezintă dificultăți să calculăm valoarea medie care ne interesează $\langle \Delta n_1 \Delta n_2 \rangle$.

Calculul valorii medii se face în două etape. Mai întîi trebuie efectuată media cuantică după stările particulelor. Această mediere se reduce la calculul elementului de matrice diagonal al mărimii respective. Înmulțind doi operatori de tipul (117.3) care se referă la puncte diferite, $\mathbf{r}_1$ și $\mathbf{r}_2$, obținem o sumă de termeni, care conțin diverse tipuri de produse ale operatorilor $\hat{a}_{p\sigma}$, $\hat{a}^{+}_{p\sigma}$, luați cîte patru. Dar, dintre toate aceste produse, elemente de matrice diagonale au numai acelea care conțin două perechi de operatori $\hat{a}_{p\sigma}$, $\hat{a}^{+}_{p\sigma}$ cu aceiași indici, adică termenii

$$\sum_{\sigma pp'}{}' \hat{a}^{+}_{p\sigma}\hat{a}_{p'\sigma}\hat{a}^{+}_{p'\sigma}\hat{a}_{p\sigma}\psi^{*}_{p}(\mathbf{r}_1)\psi_{p'}(\mathbf{r}_1)\psi^{*}_{p'}(\mathbf{r}_2)\psi_{p}(\mathbf{r}_2).$$

Acești termeni reprezintă matrici diagonale, iar

$$\hat{a}_{p'\sigma}\hat{a}^{+}_{p'\sigma} = 1 \mp n_{p'\sigma}, \quad \hat{a}^{+}_{p\sigma}\hat{a}_{p\sigma} = n_{p\sigma}$$

(aici și în cele ce urmează semnul superior se referă la statistica Fermi, iar cel inferior la statistica Bose). Înlocuind aici funcțiile ψ_p (117.2) obținem

$$\frac{1}{V^2}\sum_{\sigma pp'}{}^{1}(1 \mp n_{p'\sigma})n_{p\sigma}\, e^{i(\mathbf{p}-\mathbf{p}')(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)/\hbar}$$

Această expresie trebuie mediată statistic, adică după distribuția de echilibru a particulelor pe diferite stări cuantice. Deoarece particulele care se află în diferite stări cuantice se comportă independent una de alta, medierea numerelor $n_{p\sigma}$ și $n_{p'\sigma}$ se face independent. Ca rezultat găsim pentru valoarea medie căutată

$$\langle \Delta n_1 \Delta n_2 \rangle = \frac{1}{V^2}\sum_{\sigma pp'}{}' (1 \mp \bar{n}_{p'\sigma})\bar{n}_{p\sigma} e^{i(\mathbf{p}-\mathbf{p}')(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)/\hbar}.$$

De la sumarea după $\mathbf{p}$, $\mathbf{p}'$ trecem acum la integrare pe calea cunoscută după $V\,\mathrm{d}^3p\,\mathrm{d}^3p'/(2\pi\hbar)^6$ (limitarea $\mathbf{p} \neq \mathbf{p}'$ devine neesențială). Integrala se separă în două părți, din care prima este

$$\sum_{\sigma}\int \bar{n}_{p\sigma} e^{i(\mathbf{p}-\mathbf{p}')(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)/\hbar}\,\frac{\mathrm{d}^3p\,\mathrm{d}^3p'}{(2\pi\hbar)^6}.$$

Integrarea după $\mathrm{d}^3p'/(2\pi\hbar)^3$ ne dă funcția $\delta(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)$, care ne permite să punem $\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1=0$ în expresia integrandului rămas; după efectuarea acestor calcule, obținem

$$\delta(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)\sum_{\sigma}\int \bar{n}_{p\sigma}\frac{\mathrm{d}^3p}{(2\pi\hbar)^3} = \bar{n}\,\delta(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1).$$

Acesta este totodată primul termen din formula (116.3). De aceea, pentru funcția de corelație [al doilea termen din (116.3)] găsim următoarea expresie

$$\nu(r) = \mp \frac{1}{\bar{n}} \sum_{\sigma} \left| \int e^{ipr/\hbar} \bar{n}_{p\sigma} \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \right|^2 . \qquad (117.5)$$

În cazul de echilibru distribuția particulelor pe stările cuantice este dată de formula distribuției Fermi sau Bose

$$\bar{n}_{p\sigma} \equiv \bar{n}_p = [e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1]^{-1}. \qquad (117.6)$$

Aceste numere nu depind de σ; de aceea, sumarea după σ în (117.5) dă simplu factorul $g=2s+1$ (s fiind spinul particulei). În acest fel, obținem în final următoarea formulă pentru funcția de corelație[1]

$$\nu(r) = \mp \frac{g}{\bar{n}} \left| \int \frac{e^{ipr/\hbar}}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1} \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \right|^2 \qquad (117.7)$$

sau, după integrare pe direcțiile lui p,

$$\nu(r) = \mp \frac{g}{4\pi^4 \bar{n} r^2 \hbar^4} \left| \int_0^{\infty} \frac{\sin(pr/\hbar)p\, dp}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1} \right|^2 . \qquad (117.8)$$

Să deducem, de asemenea, formula pentru media pătratului componentelor Fourier ale fluctuației, care se obține ușor, substituind $\nu(r)$ din (117.7) în formula generală (116.13) și efectuînd integrarea după coordonate[2]

$$\langle |\Delta n_k|^2 \rangle = \frac{g}{V} \int \bar{n}_p (1 \mp n_{p+\hbar k}) \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \qquad (117.9)$$

Din formula (117.7) se vede, în primul rînd, că pentru gazul Fermi $\nu(r)<0$, iar pentru gazul Bose $\nu(r)>0$. Cu alte cuvinte, pentru gazul Bose prezența unei particule într-un anumit punct al spațiului mărește probabilitatea de a găsi o altă particulă în apropierea acestui punct, adică particulele suferă o atracție „specială". În gazul Fermi, din contră, particulele suferă o respingere asemănătoare (v. observația de la finele § 56).

În concordanță cu cele spuse la începutul acestui paragraf, în limita clasică funcția de corelație tinde către zero; pentru $\hbar \to 0$ frecvența factorului oscilant $\exp(ipr/\hbar)$ în integrandul din (117.7) crește nelimitat și integrala tinde către zero.

Pentru $r \to 0$ funcția $\nu(r)$ tinde către limita constantă

$$\nu(0) = \mp \frac{g}{\bar{n}} \left| \int \bar{n}_p \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \right|^2 = \mp \frac{\bar{n}}{g} . \qquad (117.10)$$

Să aplicăm formula (117.8) la gazul Fermi pentru $T=0$. În acest caz funcția de distribuție este funcția treaptă: $\bar{n}_p=1$ pentru $p<p_F$ și $\bar{n}_p=0$

[1] În cazul gazului Bose această formulă se referă numai la temperaturi superioare condensării Bose-Einstein (v. problema 4).

[2] Nu trebuie confundate componentele Fourier ale fluctuațiilor densității gazului Δn^k cu numerele medii de ocupare ale stărilor cuantice ale particulelor $\bar{n}_p$!

pentru $p > p_F$, unde $p_F = \hbar(6\pi^2 n/g)^{1/3}$ este impulsul limită Fermi. Găsim în acest caz

$$\nu(r) = -\frac{g}{4\pi^4\hbar^4\bar{n}r^2}\left|\int_0^{p_F} p\sin\frac{pr}{\hbar}\,dp\right|^2.$$

Să considerăm distanțe care nu sînt prea mici, adică să presupunem că $p_F r/\hbar \gg 1$. Corespunzător cu aceasta să calculăm integrala, păstrînd numai termenul cu cea mai mică putere a lui $1/r$

$$\nu(r) = -\frac{3\hbar}{2\pi^2 p_F r^4}\cos^2\frac{p_F r}{\hbar}.$$

Pătratul cosinusului variază rapid pe un interval Δr, mic în comparație cu distanțele examinate. Mediind pe acest interval, găsim

$$\nu(r) = -\frac{3\hbar}{4\pi^2 p_F r^4}.$$

Probleme

1. Să se determine media pătratului componentei Fourier (cu vector de undă mic: $k \ll p_F/\hbar$) a fluctuației densității într-un gaz Fermi la $T=0$.

Soluție. Integrandul din (117.9) este diferit de zero (și egal cu unu) numai în punctele în care $\bar{n}_p = 1$, $\bar{n}_{p+\hbar k} = 0$, adică în punctele aparținînd sferei de rază p_F și, în același timp, care nu aparțin sferei de aceeași rază dar cu centrul în punctul $\hbar k$. Calculînd volumul acestui domeniu pentru $\hbar k \ll p_F$, obținem

$$\langle|\Delta n_k|^2\rangle = \frac{\pi g k p_F^2}{(2\pi)^3\hbar^2 V} = \frac{3k\hbar}{4p_F}\frac{\bar{n}}{V}.$$

2. Să se determine funcția de corelație pentru un gaz Fermi la temperaturi mici în raport cu temperatura de degenerare.

Soluție. În integrala din (117.8) punem $\mu \approx \varepsilon_F = p_F^2/2m$ și o transformăm în felul următor:

$$I = \int_0^\infty \frac{p\sin(pr/\hbar)\,dp}{e^{(\varepsilon-\varepsilon_F)/T}+1} = -\hbar\frac{\partial}{\partial r}\int_0^\infty \frac{\cos(pr/\hbar)\,dp}{e^{(\varepsilon-\varepsilon_F)/T}+1}.$$

Efectuăm integrarea prin părți, după care introducem o nouă variabilă $x = p_F(p-p_F)/mT$. Avînd în vedere că T este mic, integrandul scade rapid cu creșterea lui $|x|$ și, de aceea, integrala după dx poate fi extinsă de la $-\infty$ la $+\infty$

$$I = -\hbar^2\frac{\partial}{\partial r}\frac{1}{r}\int_{-\infty}^{\infty}\sin\left(\frac{p_F}{\hbar}r+\lambda x r\right)\frac{dx}{(e^x+1)(e^{-x}+1)} =$$

$$= -\hbar^2\frac{\partial}{\partial r}\left\{\frac{\sin(p_F r/\hbar)}{r}\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\lambda x r}\frac{dx}{(e^x+1)(e^{-x}+1)}\right\}.$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde $\lambda=mT/\hbar p_F$). Integrala care a mai rămas poate fi adusă, prin substituția $(e^z+1)^{-1}=u$, la funcția integrală B, a lui Euler, obținînd în final

$$I=\hbar^2\frac{\partial}{\partial r}\left\{\frac{\pi\lambda}{\mathrm{sh}(\pi\lambda r)}\sin\frac{p_F r}{\hbar}\right\}.$$

Pentru distanțe $r\gg\hbar/p_F$, mediind pătratul cosinusului care variază rapid, obținem

$$\nu(r)=-\frac{3(mT)^2}{4\hbar p_F^3 r^2}\,\mathrm{sh}^{-2}\left(\frac{\pi mTr}{\hbar p_F}\right)^2.$$

Pentru $T\to 0$ această formulă trece în (117.11). În domeniul asimptotic, unde $rp_F/\hbar$ este mare nu numai în raport cu 1, dar și în comparație cu ε_F/T, avem

$$\nu(r)=-\frac{3(mT)^2}{\hbar p_F^3 r^2}\exp\left(-\frac{(2\pi mTr}{\hbar p_F}\right).$$

3. Să se determine funcția de corelație pentru un gaz Bose la distanțe mari ($r\gg\hbar/\sqrt{mT}$) și pentru temperaturi superioare punctului T_0 unde începe condensarea Bose-Einstein, dar apropiate de ea.

S o l u ț i e. În apropierea punctului T_0, potențialul chimic este mic (v. problema de la § 62). În acest caz, integrala din (117.7) (să o notăm cu I) este determinată de domeniul valorilor mici ale lui p: $\varepsilon/T\sim p^2/mT\sim|\mu|/T\ll 1$. De aceea, dezvoltînd integrandul după ε și μ, găsim[1]

$$I\approx T\int\frac{e^{ipr/\hbar}}{p^2/2m+|\mu|}\frac{\mathrm{d}^3p}{(2\pi\hbar)^3}=\frac{mT}{2\pi\hbar^2 r}\exp\left\{-r\frac{(2m|\mu|)^{1/2}}{\hbar}\right\}.$$

În final

$$\nu(r)=\frac{gm^2T^2}{4\pi^2\bar{n}\hbar^4r^2}\exp\left\{-r\frac{2(2m|\mu|)^{1/2}}{\hbar}\right\}.$$

4. Să se determine funcția de corelație a unui gaz Bose pentru $T<T_0$.

S o l u ț i e. Pentru $T<T_0$ o fracțiune finită de particule ($N_{\varepsilon=0}$) se găsește în starea cu $p=0$ (condensatul). Întorcîndu-ne la expresia (117.4) trebuie mai întîi (înainte de a trece de la sumare la integrare) să separăm termenii cu p sau p′ egali cu zero, considerînd pentru aceasta că numărul de particule în fiecare din stările cu $p=0$ este $n_{p=0}=N_{\varepsilon=0}/g$. După aceasta, suma se transformă așa cum s-a procedat în text și ca rezultat, în locul lui (117.7), găsim

$$\nu(r)=\frac{2n_0}{\bar{n}}I+\frac{g}{\bar{n}}I^2,\quad I=\int e^{ipr/\hbar}\bar{n}_p\frac{\mathrm{d}^3p}{(2\pi\hbar)^3}$$

(unde $n_0=N_{\varepsilon=0}/g$), iar $\bar{n}_p$ este dat de distribuția Bose cu $\mu=0$

$$\bar{n}_p=[e^{\varepsilon/T}-1]^{-1}.$$

La distanțe $r\gg\hbar/\sqrt{mT}$, integrala $I=mT/2\pi\hbar r$ (formula din problema precedentă cu $\mu=0$), astfel că

$$\nu(r)=\frac{mTn_0}{\pi\bar{n}\hbar^2 r}+\frac{gm^2T^2}{4\pi^2\bar{n}\hbar^4r^2};$$

---

[1] Se folosește formula transformatei Fourier

$$\int\frac{e^{-\varkappa r}}{r}e^{-i\mathbf{kr}}\,\mathrm{d}V=\frac{4\pi}{\varkappa^2+k^2},\qquad\int\frac{e^{i\mathbf{kr}}}{\varkappa^2+k^2}\frac{\mathrm{d}^3k}{(2\pi)^3}=\frac{e^{-\varkappa r}}{4\pi r}.$$

Acest rezultat se obține cel mai ușor observînd că funcția $\varphi=e^{-\varkappa r}/r$ satisface ecuația diferențială

$$\Delta\varphi-\varkappa^2\varphi=-4\pi\delta(\mathbf{r}).$$

Înmulțind ambii membri ai acestei ecuații cu $e^{-i\mathbf{kr}}$ și integrînd pe întreg spațiul (integrala din $e^{-i\mathbf{kr}}\Delta\varphi$ se calculează prin părți, de două ori), obținem rezultatul dorit.

al doilea termen poate fi neglijat numai dacă T nu este prea apropiat de T_0 (astfel că n_0 să nu fie prea mic). În cazul opus, pentru distanțe $r \ll \hbar/\sqrt{mT}$ integrala

$$I \approx \int \bar{n}_p \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{\bar{n}-n_0}{g},$$

astfel că

$$\nu(r) \approx \nu(0) = \frac{\bar{n}^2-n_0^2}{g\bar{n}}.$$

Observăm că integrala $\int \nu \, dV$ pentru gazul Bose la $T<T_0$ diverge și, de aceea, calculul după formula (116.5) ar duce la o valoare infinită a fluctuațiilor numărului de particule, rezultat care este în deplin acord cu observațiile făcute deja în § 113.

§ 118. Corelația fluctuațiilor în timp

Să considerăm o mărime fizică oarecare, ce caracterizează un sistem termodinamic izolat la echilibru sau o parte oarecare a lui (în primul caz aceasta nu trebuie să fie o mărime care, pentru un sistem izolat, rămîne constantă, cum ar fi energia acestuia). Cu trecerea timpului, această mărime suferă mici variații, fluctuînd în jurul valorii sale medii. Notăm din nou cu $x(t)$ diferența dintre această mărime și valoarea sa medie (astfel că $\bar{x}=0$).

Între valorile lui $x(t)$ la diferite momente de timp există o anumită corelație; aceasta înseamnă că valoarea lui x la un anumit moment de timp t influențează asupra probabilității diferitelor sale valori în alt moment de timp t'. Analog cu corelația spațială, examinată în paragraful precedent, putem caracteriza corelația temporală prin media valorilor produsului $\langle x(t)x(t')\rangle$. Prin mediere se înțelege aici, ca de obicei, mediere în sens statistic, adică mediere pe probabilitățile tuturor valorilor care le poate lua mărimea x în momentele t și t'. Așa cum s-a specificat în § 1, o astfel de mediere statistică este echivalentă cu medierea temporală, în cazul dat pe una din valorile lui t sau t', diferența $t'-t$ fiind dată. Mărimea care se obține astfel

$$\varphi(t'-t) = \langle x(t)x(t')\rangle \tag{118.1}$$

depinde numai de diferența $t'-t$; această formulă mai poate fi deci scrisă și sub forma

$$\varphi(t) = \langle x(0)x(t)\rangle. \tag{118.2}$$

La creșterea nelimitată a diferenței timpilor, evident, corelația dispare și, corespunzător cu aceasta, funcția $\varphi(t)$ tinde către zero. Observăm, de asemenea, că avînd în vedere simetria evidentă a definiției (118.1) în raport cu permutarea lui t și t', funcția $\varphi(t)$ este pară

$$\varphi(t) = \varphi(-t). \tag{118.3}$$

Considerînd funcția $x(t)$ ca funcție de timp, vom înțelege că ea are o comportare clasică. Definiția de mai sus se poate, totuși, prezenta și sub formă aplicabilă mărimilor cuantice. Pentru aceasta trebuie să înlocuim mărimea x cu operatorul cuantic corespunzător, dependent de timp, $\hat{x}(t)$

(operator în reprezentarea Heisenberg). Operatorii $\hat{x}(t)$ și $\hat{x}(t')$ care se referă la momente diferite de timp, în general nu comută și funcția de corelație trebuie acum definită prin

$$\varphi(t'-t)=\frac{1}{2}\langle\hat{x}(t)\hat{x}(t')+\hat{x}(t')\hat{x}(t)\rangle \qquad (118.4)$$

unde medierea se face pe stările cuantice exacte[1].

Presupunem că mărimea x este astfel încît, dîndu-i o anumită valoare determinată (care întrece cu mult fluctuația ei medie $\langle x^2\rangle^{1/2}$), ar putea caracteriza o stare de echilibru incomplet. Cu alte cuvinte, timpul de relaxare pentru stabilirea echilibrului incomplet, la valoarea dată a lui x, se presupune mult mai mic decît timpul de relaxare pentru stabilirea valorii de echilibru a însăși mărimii x. Această condiție este satisfăcută pentru o largă categorie de mărimi, care prezintă interes fizic. Fluctuațiile unor astfel de mărimi le vom numi *cvasistaționare*[2]. Mai departe în acest paragraf se vor examina numai fluctuații de acest tip și, în afară de aceasta, mărimea x se va presupune clasică[3].

Presupunem, de asemenea, că în procesul tinderii spre echilibrul total în sistem nu apar alte abateri de la echilibru, care ar cere introducerea unor noi mărimi pentru descrierea acestuia. Cu alte cuvinte, în fiecare moment de timp starea de neechilibru a sistemului este complet determinată de valorile lui x (un caz mai general va fi examinat în paragraful următor).

Să presupunem că la un anumit moment de timp t, mărimea x are o valoare mare în comparație cu fluctuația medie, adică sistemul nu se află în echilibru. Se poate atunci afirma că în momentele ulterioare de timp sistemul va tinde spre o stare de echilibru și, corespunzător cu aceasta, x se va micșora. Pe baza ipotezelor făcute, viteza de variație a mărimii x va fi determinată în întregime de valoarea lui x în acel moment de timp: $\dot{x}=\dot{x}(x)$. Dacă x este comparativ mică, atunci putem dezvolta $\dot{x}(x)$ după puterile lui x și să ne mărginim la termenii de ordinul întîi

$$\frac{dx}{dt}=-\lambda x \qquad (118.5)$$

unde λ este o constantă pozitivă; termenul de ordinul unu din această dezvoltare lipsește, deoarece la echilibru complet (adică pentru $x=0$) viteza dx/dt trebuie să se anuleze. Ecuația (118.5) reprezintă „ecuația de mișcare" macroscopică liniarizată a sistemului în stare de neechilibru, care descrie procesul de relaxare (a cărui natură fizică depinde în întregime de natura mărimii x). Constanta $1/\lambda$ determină ordinul de mărime a timpului de relaxare pentru stabilirea echilibrului complet.

---

[1] Reamintim din nou că, conform cu principiile fundamentale ale fizicii statistice, rezultatul medierii nu depinde de faptul dacă aceasta se face cu stările staționare exacte ale sistemului sau pe distribuția Gibbs. Singura diferență constă în aceea că în primul caz rezultatul se exprimă prin energia corpului, în timp ce în al doilea el se exprimă prin temperatura acestuia.

[2] Acest termen este mai potrivit decît cel folosit în edițiile precedente ale cărții, unde termenul era de „fluctuații termodinamice".

[3] Formulele pentru fluctuații cvasistaționare ale mărimilor cuantice se obțin din formulele clasice respective, făcînd anumite modificări care vor fi indicate în § 124 [v. (124.1 a)].

Întorcîndu-ne la fluctuațiile în sistemul la echilibru, introducem mărimea $\xi_x(t)$, definită ca valoarea medie a mărimii x la timpi $t>0$, cu condiția ca la timpul $t=0$ ea să aibă o anumită valoare medie x dată; o astfel de valoare, medie, în general, este diferită de zero. Evident, că funcția de corelație $\varphi(t)$ poate fi scrisă cu ajutorul funcției $\xi_x(t)$ sub forma

$$\varphi(t)=\langle x\,\xi_x(t)\rangle \tag{118.6}$$

unde medierea se face numai după distribuția de probabilitate a valorilor lui x la momentul inițial $t=0$.

Pentru valorile lui ξ_x mari în comparație cu fluctuația medie, din ecuația (118.5) rezultă că și

$$\frac{d\xi_x(t)}{dt}=-\lambda\,\xi_x(t), \quad t>0. \tag{118.7}$$

Considerînd caracterul de medie al mărimii $\xi_x(t)$, trebuie admis că această ecuație este adevărată și pentru valori arbitrar de mici ale acesteia. Integrînd ecuația și ținînd seama că $\xi_x(0)=x$, găsim

$$\xi_x(t)=xe^{-\lambda t}$$

și, în sfîrșit, substituind în (118.6), obținem formula care determină funcția de corelație temporală

$$\varphi(t)=\langle x^2\rangle e^{-\lambda t}.$$

Sub această formă, totuși, formula se referă numai la $t>0$, deoarece în deducerea ei [ecuația (118.7)] s-a presupus că t urmează după $t=0$. Considerînd, pe de altă parte, ca funcția $\varphi(t)$ este pară, putem scrie formula finală

$$\varphi(t)=\langle x^2\rangle e^{-\lambda|t|}=\frac{1}{\beta}e^{-\lambda|t|} \tag{118.8}$$

[$\langle x^2\rangle$ din (110.5)], care este aplicabilă atît la t pozitiv, cît și negativ. Această funcție are, pentru $t=0$, două derivate diferite. Acest lucru se datorește faptului că am considerat intervale de timp mari în raport cu timpul de stabilire a echilibrului incomplet (echilibrul pentru o valoare dată a lui x). Considerarea timpilor mici, imposibilă în cadrul teoriei „cvasistaționare", ar duce bineînțeles la egalitatea $d\varphi/dt=0$ pentru $t=0$, așa cum trebuie pentru orice funcție pară de t cu derivată continuă.

Teoria dezvoltată poate fi formulată și altfel, ceea ce poate prezenta anumite avantaje în aplicații.

Ecuația $\dot{x}=-\lambda x$ pentru însăși mărimea x (și nu pentru valoarea ei medie ξ_x) este adevărată, cum deja s-a spus, numai pentru valori mari ale lui x în raport cu fluctuația ei medie. Pentru valori arbitrare ale lui x scriem $\dot{x}$ sub forma

$$\dot{x}=-\lambda x+y \tag{118.9}$$

care definește noua mărime y. Cu toate că în valoare absolută mărimea oscilațiilor lui y nu modifică în nici un fel caracterul său în timp, pentru valori ale lui x mari (în sensul indicat mai sus), aceasta este o mărime relativ mică, pe care o putem neglija în egalitatea (118.9). Mărimea y (pe care o vom numi

forță aleatoare) astfel introdusă în ecuația (118.9) trebuie privită ca sursa fluctuațiilor mărimii x. Din acest motiv, funcția de corelație a forței aleatoare $\langle y(0)y(t)\rangle$ trebuie determinată astfel încît ea să ducă la rezultatul corect (118.8) pentru $\langle x(0)x(t)\rangle$. Pentru aceasta trebuie să considerăm că

$$\langle y(0)y(t)\rangle = 2\lambda\langle x^2\rangle\,\delta(t) = \frac{2\lambda}{\beta}\,\delta(t). \tag{118.10}$$

De aceasta ne convingem ușor scriind soluția ecuației (118.9)

$$x(t) = e^{-\lambda t}\int_{-\infty}^{t} y(\tau)e^{\lambda\tau}\,d\tau$$

și mediind produsul $x(0)x(t)$, care se scrie mai întîi ca o integrală dublă.

Faptul că expresia (118.10) devine zero pentru $t \neq 0$, înseamnă că valorile mărimii $y(t)$ în diferite momente de timp nu sînt corelate. În realitate, trebuie să înțelegem că această afirmație este valabilă numai aproximativ și că valorile $y(t)$ sînt corelate numai pe intervale de timp de ordinul timpului de stabilire a echilibrului incomplet (echilibrul la x dat), care în teoria dezvoltată — așa cum deja s-a subliniat — este considerat a fi neglijabil de mic.

§ 119. Corelația temporală a fluctuațiilor mai multor mărimi

Rezultatele obținute în paragraful precedent pot fi generalizate la fluctuații care privesc abaterea de la valorile lor de echilibru a mai multor mărimi $x_1, x_2, \ldots, x_n$. Vom considera din nou că din aceste mărimi s-au scăzut valorile lor de echilibru, astfel că toate valorile medii $\bar{x}_i = 0$.

Funcțiile de corelație a fluctuațiilor acestor mărimi se definesc (în teoria clasică) prin

$$\varphi_{ik}(t'-t) = \langle x_i(t')x_k(t)\rangle. \tag{119.1}$$

Direct din definiție rezultă că ele au proprietatea de simetrie evidentă

$$\varphi_{ik}(t) = \varphi_{ki}(-t). \tag{119.2}$$

În afară de această proprietate de simetrie, mai există și altă proprietate de simetrie a funcțiilor de corelație, care are un sens fizic adînc. Ea apare ca urmare a simetriei ecuațiilor mecanicii, care descriu mișcarea particulelor corpului, în raport cu inversarea timpului[1]. Pe baza acestei simetrii este absolut indiferent care din mărimile x_i și x_k se ia la un moment mai apropiat sau la unul mai depărtat. De aceea, $\langle x_i(t')x_k(t)\rangle = \langle x_i(t)\cdot x_k(t')\rangle$, adică

$$\varphi_{ik}(t) = \varphi_{ik}(-t). \tag{119.3}$$

Din cele două relații de mai sus rezultă că $\varphi_{ik}(t) = \varphi_{ki}(t)$.

În deducerea acestei relații s-a presupus implicit că mărimile x_i se comportă astfel încît la schimbarea semnului timpului ele rămîn neschimbate.

[1] Se înțelege că corpul nu se află într-un cîmp magnetic și nu se rotește ca întreg (v. mai departe, în § 120).

Există însă și mărimi care își schimbă semnul la inversarea timpului (de exemplu, mărimile proporționale cu vitezele unei mișcări macroscopice oarecare). Dacă ambele mărimi x_i și x_k au această proprietate, atunci relația (119.3) va fi din nou adevărată. Dacă, însă, una dintre cele două mărimi își schimbă semnul, iar cealaltă rămîne neschimbată, atunci din simetria în raport cu inversarea timpului rezultă că $\langle x_i(t')x_k(t)\rangle = -\langle x_i(t)x_k(t')\rangle$, adică

$$\varphi_{ik}(t) = -\varphi_{ik}(-t). \tag{119.4}$$

Împreună cu (119.2) rezultă de aici: $\varphi_{ik}(t) = -\varphi_{ki}(t)$.

Vom presupune acum, ca și în paragraful precedent, că fluctuațiile sînt cvasistaționare, adică totalitatea valorilor mărimilor $x_1, \ldots, x_n$ (care ies din limitele fluctuațiilor medii) determină o anumită stare macroscopică de echilibru incomplet. În procesul de tindere spre echilibru complet mărimile x_i variază în timp; se presupune că totalitatea funcțiilor $x_i(t)$ caracterizează complet acest proces și nu apare nici o altă abatere de la echilibru în decursul lui. În acest caz, viteza de variație a mărimii x_i în fiecare stare de neechilibru este funcție de valorile $x_1, \ldots, x_n$ în această stare

$$\dot{x}_i = \dot{x}_i(x_1, \ldots, x_n). \tag{119.5}$$

Dacă sistemul se găsește într-o stare, comparativ aproape de echilibrul complet (adică mărimile x_i pot fi considerate mici), putem dezvolta funcțiile (119.5) după puterile lui x_i, limitîndu-ne la termenii de ordinul întîi, adică să le prezentăm sub forma sumei liniare

$$\dot{x}_i = -\lambda_{ik}x_k \tag{119.6}$$

cu coeficienți constanți λ_{ik}[1]; aceste expresii generalizează ecuația (118.5).

De aici putem trece la ecuațiile pentru funcțiile de corelație exact în același mod cum s-a făcut în § 118. Să introducem valorile medii $\xi_i(t)$ ale mărimilor x_i în momentele de timp $t>0$, pentru valori date ale tuturor mărimilor $x_1, \ldots, x_n$ care preced momentul $t=0$ (pentru prescurtare, în $\xi_i(t)$ aceste mărimi nu vor apare). Aceste mărimi satisfac aceleași ecuații (119.6)

$$\dot{\xi}_i = -\lambda_{ik}\xi_k \tag{119.7}$$

nu numai pentru valori mari (în raport cu fluctuațiile medii), ci, și pentru valori arbitrar de mici ale lui $\xi_i(t)$. Funcțiile de corelație se obțin din $\xi_i(t)$ înmulțite cu $x_l = x_l(0)$ și mediind pe distribuția de probabilitate ale diferitelor valori ale lui x_l: $\varphi_{il}(t) = \langle \xi_i(t)x_l\rangle$. Efectuînd această operație cu ecuațiile (119.7) obținem

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\varphi_{il}(t) = -\lambda_{ik}\varphi_{kl}(t), \quad t>0 \tag{119.8}$$

(indicele l în acest sistem de ecuații este liber).

Așa cum s-a specificat deja, ecuațiile (119.6) nu reprezintă altceva decît „ecuațiile de mișcare" liniarizate macroscopice ale sistemului în stare de neechilibru, care descriu procesul de relaxare a acestuia. Observăm că sistemul de ecuații pentru funcțiile de corelație ale fluctuațiilor se obțin înlocuind pur și simplu în aceste „ecuații de mișcare" mărimile $x_i(t)$ cu $\varphi_{il}(t)$, cu indicele

[1] Ca și în § 111, după indicii care se repetă se înțelege sumare de la 1 la n.

l „liber", parcurgînd toate valorile de la 1 la n. Sistemul de ecuații care se obține astfel se referă la timpi $t>0$ și trebuie integrat cu „condițiile inițiale"

$$\varphi_{ik}(0)=\langle x_i(0)x_k(0)\rangle \equiv \langle x_i x_k\rangle = \beta_{ik}^{-1} \tag{119.9}$$

[valoarea medie $\langle x_i x_k\rangle$ trebuie să fie egală cu valoarea cunoscută (111.9)]. Pentru timpi $t<0$ funcțiile de corelație se determină apoi folosind direct proprietățile ei de simetrie.

§ 120. Simetria coeficienților cinetici

Să ne întoarcem din nou la ecuațiile macroscopice (119.6), care descriu relaxarea sistemelor ce se abat puțin de la echilibru[1]

$$\dot{x}_i=-\lambda_{ik}x_k. \tag{120.1}$$

Aceste ecuații conțin o simetrie internă care, totuși, apare clar numai dacă exprimăm membrii din dreapta nu prin mărimile macroscopice x_i (ale căror viteze de variație apar în membrii din stînga), ci prin mărimile „termodinamic conjugate" cu acestea

$$X_i=-\frac{\partial S}{\partial x_i} \tag{120.2}$$

care deja au fost introduse în § 111. În starea de echilibru entropia sistemului este maximă, așa încît $X_i=0$. Pentru valori relativ mici, dar diferite de zero, ale mărimilor $x_1, \ldots, x_n$ (adică în stări ale sistemului ușor de neechilibru), mărimile X_i pot fi scrise ca funcții liniare de forma

$$X_i=\beta_{ik}x_k. \tag{120.3}$$

Coeficienții constanți β_{ik} reprezintă, de fapt, derivatele de ordinul întîi ale mărimilor X_i, adică derivatele de ordinul doi ale lui S; de aceea

$$\beta_{ik}=\beta_{ki}. \tag{120.4}$$

Dacă exprimăm mărimile x_i din (120.3) prin mărimile X_i și le înlocuim în (120.1), obținem ecuațiile de relaxare sub forma

$$\dot{x}_i=-\gamma_{ik}X_k \tag{120.5}$$

unde

$$\gamma_{ik}=\lambda_{il}\beta_{lk}^{-1} \tag{120.6}$$

sînt noi constante; acestea se numesc *coeficienți cinetici*. Să demonstrăm acum *principiul simetriei coeficienților cinetici* sau *principiul Onsager* (*L. Onsager*, 1931), conform căruia

$$\gamma_{ik}=\gamma_{ki}. \tag{120.7}$$

[1] În aplicațiile concrete se întîlnesc cazuri cînd echilibrul complet depinde de anumiți parametri externi (volum, cîmp extern etc.), care ei înșiși variază lent în timp; o dată cu aceștia variază și valorile (medii) de echilibru ale mărimilor examinate. Dacă această variație este suficient de lentă, atunci putem folosi toate relațiile de mai sus, cu singura diferență că valorile medii $\bar{x}_i$ nu pot fi considerate tot timpul zero; notîndu-le cu $x_i^{(0)}$ trebuie să scriem în locul lui (120.1)

$$\dot{x}_i=-\lambda_{ik}(x_k-x_k^{(0)}). \tag{120.1 a}$$

Demonstrația se bazează pe particularitatea, indicată în paragraful precedent, că aceleași ecuații (120.1) sau (120.5) le satisfac și mărimile ce caracterizează fluctuațiile de echilibru din sistem. În acest scop introducem valorile medii $\xi_i(t)$ ale mărimilor fluctuante x_i și valorile medii $\Xi_i(t)$ ale mărimilor X_i la timpul t, pentru valori date tuturor mărimilor $x_1, x_2, \ldots$ la momentul $t=0$; atunci

$$\dot{\xi}_i = -\gamma_{ik}\Xi_k \quad (t>0). \tag{120.8}$$

Folosim acum simetria fluctuațiilor (în sistemul la echilibru) în raport cu inversarea timpului; aceasta se exprimă prin relația (119.3), care poate fi scrisă sub forma

$$\langle x_i(t)x_k(0)\rangle = \langle x_i(0)x_k(t)\rangle \tag{120.9}$$

sau, cu ajutorul mărimilor $\xi_i(t)$,

$$\langle \xi_i(t)x_k\rangle = \langle x_i\xi_k(t)\rangle \tag{120.10}$$

unde medierea se face după probabilitățile diferitelor valori ale tuturor mărimilor x_i la momentul $t=0$. Derivăm această egalitate în raport cu t și înlocuim derivatele $\dot{\xi}_i$ din (120.80); avem

$$\gamma_{ir}\langle \Xi_l(t)x_k\rangle = \gamma_{kl}\langle x_i\Xi_l(t)\rangle.$$

La $t=0$ mărimile Ξ_l coincid, evident, cu $X_l(0)$; de aceea, punînd în egalitatea obținută $t=0$, obținem

$$\varkappa_{il}\langle X_lx_k\rangle = \gamma_{kl}\langle X_lx_i\rangle$$

unde ambii factori de sub semnul de mediere se iau la același moment de timp. Dar, conform cu (111.8), aceste valori medii $\langle X_lx_k\rangle = \delta_{lk}$ și ajungem astfel la rezultatul dorit (120.7)[1].

În legătură cu acest rezultat trebuie să facem următoarele două observații. Demonstrația se bazează în mod esențial pe folosirea simetriei ecuațiilor mecanicii în raport cu inversarea timpului. Formularea acestei simetrii trebuie modificată în cazul fluctuațiilor într-un corp care se rotește uniform sau se află într-un cîmp magnetic. În aceste cazuri simetria în raport cu schimbarea semnului timpului are loc numai dacă schimbăm simultan semnul vitezei unghiulare Ω sau a cîmpului magnetic $\mathbf{H}$. De aceea, pentru coeficienții cinetici care în aceste cazuri depind de Ω sau $\mathbf{H}$ ca parametri, vor avea loc relațiile

$$\gamma_{ik}(\Omega) = \gamma_{ki}(-\Omega), \quad \gamma_{ik}(\mathbf{H}) = \gamma_{ik}(-\mathbf{H}) \tag{120.11}$$

În deducerea acestei relații s-a presupus că mărimile x_i și x_k rămîn neschimbate la inversarea timpului. Relația (120.9) și, de aceea, și rezultatul (120.7), rămîne adevărată și în cazul în care ambele mărimi își schimbă semnul la inversarea timpului (ambele proporționale cu viteza unei anumite

[1] Avertizăm asupra folosirii în această corelație a relației (119.2) în loc de (120.9), conform căreia $\langle x_i(0)x_k(t)\rangle = \langle x_i(-t)x_k(0)\rangle$. Se poate arăta că prin derivarea acestei egalități în raport cu t și punînd apoi $t=0$, se poate obține [cu ajutorul relației (120.9)] $\langle \dot{x}_ix_k\rangle = 0$. În realitate, totuși, în aproximația examinată funcțiile $\varphi_{ik}(t)$ ca și $\varphi(t)$ din § 118 au, în punctul $t=0$, două derivate diferite: pentru $t\to+0$ și pentru $t\to-0$.

mișcări macroscopice). Dacă una dintre mărimile x_i, x_k își schimbă semnul, iar cealaltă rămîne neschimbată, atunci pentru demonstrație trebuie să pornim de la (119.4) în loc de (119.3) și principiul de simetrie a coeficienților cinetici se formulează astfel

$$\gamma_{ik} = -\gamma_{ki}. \tag{120.12}$$

Rezultate complet analoge sînt adevărate și pentru coeficienții ζ_{ik} care figurează în ecuațiile de relaxare, reprezentate sub forma „reciprocelor termodinamice" în raport cu ecuațiile (120.5)

$$\dot{X}_i = -\zeta_{ik}x_k, \quad \zeta_{ik} = \beta_{il}\lambda_{lk}. \tag{120.13}$$

Coeficienții ζ_{ik} au aceleași proprietăți de simetrie ca și γ_{ik}. De aceasta ne putem convinge pe calea unei deduceri analoge cu cea de mai sus, dar faptul este și mai evident avînd în vedere corespondența de reciprocitate care există între mărimile x_i și X_i (v. nota de la pag. 307).

Dacă toate mărimile $x_1, \ldots, x_n$ se comportă în același fel față de inversarea timpului (astfel că matricea mărimilor γ_{ik} este complet simetrică), atunci vitezele $\dot{x}_i$ pot fi reprezentate sub forma derivatelor

$$\dot{x}_i = -\frac{\partial f}{\partial X_i}, \quad f = \frac{1}{2}\gamma_{ik}X_iX_k \tag{120.14}$$

ale funcției pătratice de mărimile X_i, construită cu ajutorul coeficienților γ_{ik}.

Importanța funcției f constă în aceea că ea determină viteza de variație în timp a entropiei sistemului S. Într-adevăr, avem

$$\dot{S} = \frac{\partial S}{\partial x_i}\dot{x}_i = -X_i\dot{x}_i = X_i\frac{\partial f}{\partial X_i}$$

și deoarece f este o funcție pătratică de X_i, conform teoremei lui Euler avem

$$\dot{S} = 2f. \tag{120.15}$$

Pe măsura apropierii de echilibru entropia crește, tinzînd către valoarea sa maximă. Din această cauză, forma pătratică f trebuie să fie pozitiv definită; acest lucru se reflectă într-un anumit mod asupra coeficienților γ_{ik} și a relațiilor dintre ei. Funcția f poate fi exprimată și prin mărimile x_i; în acest caz derivatele ei dau vitezele $\dot{X}_i$

$$\dot{X}_i = -\frac{\partial f}{\partial x_i}, \quad f = \frac{1}{2}\zeta_{ik}x_ix_k. \tag{120.16}$$

Aceste relații sînt în deplin acord cu relația $\dot{S} = -x_i\dot{X}_i = 2f$.

Pentru un sistem reprezentat de un corp aflat în cîmp extern putem transforma formula (120.15) folosind faptul că variația entropiei unui sistem izolat, cînd se abate de la echilibru, este egală cu $-R_{min}/T_0$, unde R_{min} este lucrul minim necesar pentru trecerea sistemului din starea de echilibru în starea dată [v. (20.8)][1]. Punînd, de asemenea, $R_{min} = \Delta E - T_0\Delta S + P_0\Delta V$

[1] Datorită acestei relații între variația entropiei și R_{min}, mărimile X_i pot fi determinate și din relațiile

$$X_i = \frac{1}{T_0}\frac{\partial R_{min}}{\partial x_i}, \tag{120.2 a}$$

care uneori sînt mai comode decît definițiile (120.2) [compară cu (22.7)].

(unde E, S, V se referă la corp, iar T_0, P_0 sînt temperatura și presiunea mediului), obținem

$$\dot{E}-T_0\dot{S}+P_0\dot{V}=-2fT_0. \tag{120.17}$$

În particular, dacă abaterea de la echilibru are loc la temperatură și presiune constante (egale cu T_0 și P_0), atunci

$$\dot{\Phi}=-2fT, \tag{120.18}$$

iar la temperatură și volum constante

$$\dot{F}=-2fT. \tag{120.19}$$

§ 121. Funcția disipativă

Mișcarea macroscopică a corpurilor aflate într-un mediu exterior este însoțită de efecte de frecare ireversibile, care eventual duc la încetarea mișcării. Energia cinetică a corpului este astfel transformată în căldură sau, cum se mai spune, este *disipată*.

O examinare pur mecanică a unei astfel de mișcări este evident imposibilă. Deoarece energia mișcării macroscopice este transformată în energia mișcării termice a moleculelor corpului și ale mediului, o astfel de examinare ar cere scrierea ecuațiilor de mișcare pentru toate aceste particule. Prin urmare, posibilitatea de a stabili ecuațiile de mișcare în mediu, care conțin numai coordonatele macroscopice ale corpurilor, este o problemă statistică.

Această problemă, totuși, nu poate fi rezolvată sub formă generală. Deoarece mișcarea internă a atomilor corpului depinde nu numai de mișcarea corpului la un moment dat, ci de toată istoria acestei mișcări, vor intra în ecuații nu numai coordonatele macroscopice ale corpului $Q_1, Q_2, \ldots, Q_s$ și primele derivate precum și cele de ordinul doi, ci și toate derivatele de ordin superior [mai precis, funcțiile $Q_i(t)$ apar sub acțiunea unui anumit operator integral]. Nu există nici o funcție Lagrange pentru mișcarea macroscopică a sistemului în acest caz și ecuațiile de mișcare vor fi foarte diferite în diverse cazuri.

Forma ecuațiilor de mișcare poate fi stabilită în termeni generali pentru cazul în care putem presupune că coordonatele Q_i și vitezele $\dot{Q}_i$ determină complet starea sistemului la un anumit timp și putem neglija derivatele superioare (un criteriu de micime trebuie stabilit în fiecare caz în parte). Vom presupune, de asemenea, că vitezele $\dot{Q}_i$ sînt suficient de mici pentru ca puterile lor superioare să poată fi neglijate. În sfîrșit, vom presupune că mișcarea constă din mici oscilații în jurul anumitor poziții de echilibru, acesta fiind cazul cu care ne întîlnim cel mai adesea; în plus, vom presupune că coordonatele Q_i sînt astfel alese încît la echilibru avem $\dot{Q}_i=0$. Energia cinetică a sistemului $K(\dot{Q}_i)$ va fi atunci o funcție pătratică de vitezele $\dot{Q}_i$, nedepinzînd de coordonatele Q_i; energia potențială $U(Q_i)$, care este legată de acțiunea forțelor exterioare, va fi o funcție pătratică de coordonate.

Să introducem impulsurile generalizate P_i, definindu-le, ca de obicei, prin egalitatea[1]

$$P_i = \frac{\partial K(\dot{Q}_i)}{\partial \dot{Q}_i}. \tag{121.1}$$

Aceste egalități determină impulsurile sub forma unor combinații liniare de viteze. Exprimînd cu ajutorul acestor egalități vitezele în funcție de impulsuri și substituindu-le în energia cinetică, o obținem pe aceasta din urmă sub forma unei funcții pătratice de impulsuri și vor avea loc următoarele egalități

$$\dot{Q}_i = \frac{\partial K(P_i)}{\partial P_i}. \tag{121.2}$$

Dacă se neglijează complet efectele de disipare, ecuațiile de mișcare vor fi atunci ecuațiile obișnuite ale mecanicii, conform cărora derivatele impulsurilor în raport cu timpul sînt egale cu forțele generalizate, adică

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i}. \tag{121.3}$$

Observăm mai întîi de toate că ecuațiile (121.1-3) se află în acord formal cu principiul de simetrie al coeficienților cinetici, stabilit în § 120, dacă mărimile $x_1, x_2, \ldots, x_{2s}$ care au fost introduse acolo sînt coordonatele Q_i și impulsurile P_i.

Într-adevăr, lucrul minim necesar pentru a duce corpul din starea de repaus a pozițiilor de echilibru în pozițiile Q_i, cu impulsurile P_i, este $R_{min} = K(P_i) + U(Q_i)$. De aceea, rolul mărimilor $X_1, X_2, \ldots, X_{2s}$ îl vor juca derivatele (v. nota de la pag. 335)

$$X_{Q_i} = \frac{1}{T}\frac{\partial R_{min}}{\partial Q_i} = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial Q_i}, \quad X_{P_i} = \frac{1}{T}\frac{\partial R_{min}}{\partial P_i} = \frac{1}{T}\frac{\partial K}{\partial P_i},$$

iar ecuațiilor (121.2-3) le vor corespunde relațiile (120.5), astfel că

$$\gamma_{Q_i P_i} = -T = -\gamma_{P_i Q_i},$$

în concordanță cu regula (120.12) [aici avem de-a face cu cazul în care una din mărimi (Q_i) rămîne neschimbată la schimbarea semnului timpului, iar cealaltă (P_i) își schimbă semnul].

Conform relațiilor generale (120.5) putem scrie acum ecuațiile de mișcare ținînd cont de procesele de disipare, adăugînd membrilor din dreapta ai egalităților (121.2-3) anumite combinații liniare suplimentare ale mărimilor X_{Q_i}, X_{P_i} și de așa manieră încît simetria coeficienților cinetici să fie respectată. Totuși, este ușor de văzut că egalitățile (121.2) trebuie să rămînă neschimbate; într-adevăr, aceste egalități nu sînt altceva decît o consecință a definiției impulsurilor (121.1), ceea ce nu are nimic de-a face cu prezența sau absența procesului disipativ. Se stabilește astfel că la egalitățile (121.3) putem adăuga combinații liniare numai de mărimi X_{P_i} (adică derivatele $\partial K/\partial P_i$); în caz contrar, simetria coeficienților cinetici nu va mai fi respectată.

În acest fel, obținem sistemul de egalități de forma

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i} - \sum_{k=1}^{s} \gamma_{ik}\frac{\partial K}{\partial P_k}$$

[1] A nu se confunda cu presiunea P!

unde coeficienții constanți γ_{ik} sînt legați prin relațiile

$$\gamma_{ik}=\gamma_{ki}. \tag{121.4}$$

Înlocuind $\frac{\partial K}{\partial \dot{P}_k}=\dot{Q}_k$, scriem în sfîrșit

$$\dot{P}_i=-\frac{\partial U}{\partial Q_i}-\sum_{k=1}^{s}\gamma_{ik}\dot{Q}_k. \tag{121.5}$$

Acesta este sistemul de ecuații căutat. Vedem astfel că prezența proceselor de disipație duce, în aproximația admisă, la apariția unor forțe de frecare suplimentare, care depind liniar de vitezele mișcării. Ca urmare a relațiilor (121.4) putem scrie aceste forțe sub forma derivatelor în raport cu vitezele corespunzătoare din funcția pătratică

$$f=\frac{1}{2}\sum_{i,k}\gamma_{ik}\dot{Q}_i\dot{Q}_k, \tag{121.6}$$

numită *funcție disipativă*. Atunci

$$\dot{P}_i=-\frac{\partial U}{\partial Q_i}-\frac{\partial f}{\partial \dot{Q}_i}. \tag{121.7}$$

Introducînd funcția lui Lagrange $L=K-U$, putem scrie aceste ecuații sub forma

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i}-\frac{\partial L}{\partial Q_i}=-\frac{\partial f}{\partial \dot{Q}_i}, \tag{121.8}$$

care se deosebesc de forma obișnuită a ecuațiilor lui Lagrange prin derivata funcției disipative care se află în membrul drept.

Prezența frecării conduce la o descreștere a energiei mecanice totale $(K+U)$ a corpurilor în mișcare. Conform rezultatelor generale din § 120, viteza acestor descreșteri este determinată de funcția de disipare. Cum notațiile din acest paragraf și cele din § 120 sînt diferite, le vom demonstra aici din nou. Avem

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(K+U)=\sum_{k=1}^{s}\left(\frac{\partial K}{\partial P_i}\dot{P}_i+\frac{\partial U}{\partial Q_i}\dot{Q}_i\right)=\sum_i\dot{Q}_i\left(\dot{P}_i+\frac{\partial U}{\partial Q_i}\right)$$

sau, substituind (121.7) și avînd în vedere că funcția de disipare este pătratică,

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(K+U)=-\sum_i\dot{Q}_i\frac{\partial f}{\partial \dot{Q}_i}=-2f, \tag{121.9}$$

ceea ce trebuia demonstrat.

În concluzie, subliniem faptul că, în prezența cîmpului magnetic exterior, ecuațiile de mișcare au aceeași formă (121.5), cu singura deosebire că în locul lui (121.4) vom avea

$$\gamma_{ik}(\mathbf{H})=\gamma_{ki}(-\mathbf{H}).$$

Ca urmare a acestei relații, nu va mai exista o funcție de disipare ale cărei derivate să definească o forță de frecare; din acest motiv, ecuațiile de mișcare nu mai pot fi scrise sub forma (121.7).

§ 122. Descompunerea spectrală a fluctuațiilor

Introducem descompunerea spectrală a mărimii care fluctuează $x(t)$ prin formula obișnuită a dezvoltării Fourier

$$x_\omega = \int_{-\infty}^{\infty} x(t) e^{i\omega t}\, dt \tag{122.1}$$

și invers

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} x_\omega e^{-i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi}. \tag{122.2}$$

Trebuie observat că integrala (122.1) de fapt diverge, deoarece $x(t)$ nu tinde către zero pentru $|t| \to \infty$. Această situație este, totuși, neesențială pentru deducerile formale care urmează și care au drept scop calculul mediilor pătratelor și care, evident, sînt finite[1].

Substituind (122.2) în definiția funcției de corelație (118.1) obținem

$$\varphi(t'-t) = \langle x(t')x(t)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\int \langle x_\omega x_{\omega'}\rangle e^{-i(\omega t+\omega' t')} \frac{d\omega\, d\omega'}{(2\pi)^2}. \tag{122.3}$$

Pentru ca integrala din partea dreaptă să fie funcție numai de diferența $t-t'$, expresia de sub integrală trebuie să conțină o funcție δ de $\omega+\omega'$, adică trebuie să fie de forma

$$\langle x_\omega x_{\omega'}\rangle = 2\pi (x^2)_\omega\, \delta(\omega+\omega'). \tag{122.4}$$

Această relație trebuie privită ca definiția mărimilor notate aici simbolic prin $(x^2)_\omega$. Deși mărimile x_ω sînt complexe, $(x^2)_\omega$ sînt evident reale. Într-adevăr, expresia (122.4) este diferită de zero numai pentru $\omega' = -\omega$ și este simetrică în raport cu permutarea lui ω cu ω'; de aceea $(x^2)_\omega = (x^2)_{-\omega}$, iar schimbarea semnului lui ω este echivalentă cu trecerea la mărimea complex conjugată.

Înlocuind (122.4) în (122.3) și integrînd după $d\omega$, cu ajutorul funcției δ, găsim

$$\varphi(t) = \int_{-\infty}^{\infty} (x^2)_\omega e^{-i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi}. \tag{122.5}$$

În particular, $\varphi(0)$ este media pătratului mărimii fluctuante

$$\langle x^2\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} (x^2)_\omega = \int_0^{\infty} 2(x^2)_\omega \frac{d\omega}{2\pi}. \tag{122.6}$$

Vedem că densitatea spectrală a mediei pătratului fluctuațiilor coincide exact cu mărimea $(x^2)_\omega$ [sau $2(x^2)_\omega$, dacă integrala este extinsă numai pentru

[1] În cele ce urmează vom urma metoda lui *S. M. Ritov* pentru introducerea descompunerii spectrale a fluctuațiilor.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ LIBRARY

frecvențele pozitive]. Această mărime este, conform cu (122.5), și componenta Fourier a funcției de corelație. Invers:

$$(x^2)_\omega = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(t) e^{i\omega t}\, dt. \tag{122.7}$$

În toate aceste formule se presupune că mărimea $x(t)$ are o comportare clasică. În cazul mărimilor cuantice, dezvoltările (122.1-2) trebuie să se refere la operatorul dependent de timp $\hat{x}(t)$, iar definiția densității spectrale $(x^2)_\omega$ se scrie [în loc de (122.4)] sub forma

$$\frac{1}{2}\langle \hat{x}_\omega \hat{x}_{\omega'} + \hat{x}_{\omega'} \hat{x}_\omega \rangle = 2\pi (x^2)_\omega\, \delta(\omega+\omega'). \tag{122.8}$$

Pentru funcția de corelație a fluctuațiilor cvasistaționare a unei mărimi s-a obținut în § 118 expresia (118.8). O integrare elementară ne dă următorul rezultat pentru descompunerea ei spectrală

$$(x^2)_\omega = \frac{1}{\beta}\left[\frac{1}{\lambda - i\omega} + \frac{1}{\lambda + i\omega}\right] = \frac{2\lambda}{\beta(\omega^2+\lambda^2)}. \tag{122.9}$$

În concordanță cu sensul fizic al aproximației care corespunde fluctuațiilor cvasistaționare, această expresie este aplicabilă numai la frecvențe mici în comparație cu inversul timpului de stabilire a echilibrului parțial.

În termenii forței aleatoare $y(t)$, introdusă la sfîrșitul § 118, dependența temporală a mărimii fluctuante x este descrisă de ecuația $\dot{x} = -\lambda x + y$. Înmulțind această ecuație cu $e^{i\omega t}$ și integrînd după dt în limitele de la $-\infty$ la $+\infty$ (termenul $\dot{x}e^{i\omega t}$ integrîndu-se prin părți[1]), obținem $(\lambda - i\omega)x_\omega = y_\omega$. De aici este clar că trebuie să punem

$$(y^2)_\omega = (\omega^2+\lambda^2)(x^2)_\omega = \frac{2\lambda}{\beta}. \tag{122.10}$$

Această relație se poate obține, în sfîrșit, și direct din (118.10). Prezența funcției $\varphi_{ik}(t)$ în (118.10) corespunde în (122.10) cu independența de ω a mărimii $(y^2)_\omega$.

Formulele scrise se generalizează direct la funcții în care sînt implicate simultan mai multe mărimi termodinamice $x_1, x_2, \ldots$. Funcțiile de corelație corespunzătoare $\varphi_{ik}(t)$ au fost definite în § 119. Componentele descompunerii lor spectrale se definesc prin

$$(x_i x_k)_\omega = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{ik}(t) e^{i\omega t}\, dt \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \langle x_i(t) x_k(0)\rangle e^{i\omega t}\, dt \tag{122.11}$$

iar în locul lui (122.4) avem

$$\langle x_{i\omega} x_{k\omega'}\rangle = 2\pi (x_i x_k)_\omega\, \delta(\omega+\omega') \tag{122.12}$$

[în notația $(x_i x_k)_\omega$ ordinea factorilor este esențială!].

[1] În acest caz, termenii care conțin $x(\pm\infty)$ trebuie omiși; apariția lor este determinată de divergența amintită mai sus a integralelor (122.1). Din punct de vedere formal, acești termeni sînt total neesențiali pentru calculul mediei $\langle y_\omega y_{\omega'}\rangle$ deoarece ei sînt finiți pentru $\omega' = -\omega$ și pot fi omiși în comparație cu termenul fundamental, care are caracter de funcție δ.

Schimbarea semnului timpului este echivalentă cu schimbarea $\omega \to -\omega$ în descompunerea spectrală, iar această schimbare, la rîndul ei, înseamnă conjugarea complexă a mărimii $(x_i x_k)_\omega$. Din acest motiv, egalitatea $\varphi_{ik}(t) = \varphi_{ki}(-t)$ (119.2) înseamnă că

$$(x_i x_k) = (x_k x_i)_{-\omega} = (x_k x_i)^*_\omega. \tag{122.13}$$

Simetria fluctuațiilor în raport cu inversarea timpului, care se exprimă prin egalitățile (119.3) sau (119.4), în termenii descompunerii spectrale se scrie sub forma

$$(x_i x_k)_\omega = \pm (x_i x_k)_{-\omega} = \pm (x_i x_k)^*_\omega \tag{122.14}$$

unde semnele + sau — se referă, respectiv, la cazul cînd ambele mărimi x_i și x_k se comportă la fel sau diferit la inversarea timpului; în primul caz, prin urmare, mărimea $(x_i x_k)_\omega$ este reală și simetrică după indicii i și k, iar în al doilea caz este imaginară și antisimetrică.

În § 119 a fost scris sistemul de ecuații (119.8), pe care îl satisfac funcțiile de corelație ale fluctuațiilor cvasistaționare. Aceste ecuații se rezolvă ușor cu ajutorul descompunerii spectrale.

Deoarece ecuațiile (119.8) se referă numai la timpi $t<0$, efectuăm asupra lor o transformare Fourier „unilaterală": înmulțim ecuațiile cu $e^{i\omega t}$ și integrăm după dt de la 0 la ∞. Astfel, termenul $e^{i\omega t}\dot{\varphi}_{il}(t)$ se integrează prin părți; considerînd că $\varphi_{il}(\infty)=0$, obținem

$$-\varphi_{il}(0) - i\omega (x_i x_l)^{(+)}_\omega = -\lambda_{ik}(x_k x_l)^{(+)}_\omega$$

unde s-a introdus notația

$$(x_i x_l)^{(+)}_\omega = \int_0^\infty \varphi_{il}(t) e^{i\omega t}\, dt. \tag{122.15}$$

Valoarea $\varphi_{il}(0)$ se determină prin „condiția inițială" (119.9); astfel avem

$$(\lambda_{ik} - i\omega \delta_{ik})(x_k x_l)^{(+)}_\omega = \beta^{-1}_{il}$$

sau

$$(\zeta_{ik} - i\omega \beta_{ik})(x_k x_l)^{(+)}_\omega = \delta_{il}$$

unde în locul coeficienților λ_{ik} s-au introdus coeficienții cinetici $\zeta_{ik} = \beta_{il}\delta_{lk}$, care sînt mult mai comozi [datorită proprietăților lor de simetrie; v. (120.13)]. Soluția acestui sistem algebric de ecuații este

$$(x_k x_l)^{(+)}_\omega = (\zeta - i\omega\beta)^{-1}_{kl}$$

unde —1 de la exponent arată că trebuie luată matricea inversă a matricei din paranteze.

Pe de altă parte, componentele descompunerii spectrale (122.11) care ne interesează se exprimă prin componentele dezvoltării „unilaterale" (122.15) cu ajutorul egalităților

$$(x_i x_k)_\omega = (x_i x_k)^{(+)}_\omega + (x_k x_i)^{(+)*}_\omega; \tag{122.16}$$

de care ne putem convinge ușor scriind integrala pe intervalul $-\infty$, $+\infty$ sub forma sumei a două integrale (de la $-\infty$ la 0 și de la 0 la $+\infty$), schimbînd apoi în prima din ele pe $t=-t$ și folosind proprietatea de simetrie (119.2). În acest fel obținem în sfîrșit

$$(x_i x_k)_\omega = (\zeta - i\omega\beta)^{-1}_{ik} + (\zeta + i\omega\beta)^{-1}_{ki}. \tag{122.17}$$

În baza simetriei matricelor ζ_{ik} și β_{ik}, mărimile (122.17) au automat proprietățile (122.13) sau (122.14)[1].

Rezultatele obținute pot fi prezentate și sub altă formă, introducînd în ecuațiile de relaxare „forțele aleatoare" asemănător cu ceea ce s-a făcut la sfîrșitul § 118 pentru o singură mărime fluctuantă. În acest caz, proprietățile de corelație ale acestor forțe sînt destul de simple și ele rezultă dacă le introducem în ecuațiile scrise cu ajutorul mărimilor termodinamice reciproce, așa cum s-a făcut în (120.5) sau (120.13). Astfel, introducînd forțele Y_i în ecuațiile (120.13), le scriem sub forma

$$\dot{X}_i = -\zeta_{ik} x_k + Y_i; \tag{122.18}$$

mărimile Y_i pot fi neglijate, cînd x_i devin mari față de fluctuațiile lor medii. Analog cu modul cum s-a procedat pentru deducerea relației (122.10), obținem, după calcule simple, următoarea formulă pentru descompunerea spectrală a funcției de corelație a forțelor aleatoare

$$(Y_i Y_k)_\omega = \zeta_{ik} + \zeta_{ki}. \tag{122.19}$$

Ca și în (122.10), aceste mărimi nu depind de frecvență.

Dacă se introduc forțele aleatoare y_i în ecuațiile (120.5)

$$\dot{x}_i = -\gamma_{ik} X_k + y_i, \tag{122.20}$$

atunci pentru funcția lor de corelație se obține formula analogă

$$(y_i y_k)_\omega = \gamma_{ik} + \gamma_{ki}. \tag{122.21}$$

Această formulă este evidentă fără noi calcule, dacă ne amintim din nou de corespondența reciprocă dintre mărimile x_i și X_i (v. nota de la pag. 307). Importanța formulelor (122.19) și (122.21) constă în aceea că în ele intră componentele ambelor matrice ζ_{ik} și γ_{ik} și nu inversele lor[2].

Ca exemplu de aplicație a formulelor obținute să examinăm fluctuațiile oscilatorului unidimensional. Cu alte cuvinte, să examinăm un corp care se găsește în repaus în starea de echilibru ($Q=0$), însă poate efectua mici oscilații după o anumită coordonată macroscopică Q. Ca urmare a fluctuațiilor,

---

[1] Matricea mărimilor β_{ik} este totdeauna simetrică. Dar dacă unele dintre mărimile x_i și x_k se comportă diferit la inversarea timpului, atunci pentru mărimile respective $\beta_{ik}=0$. Aceasta rezultă din aceea că β_{ik} este coeficientul dezvoltării după $x_i x_k$ a formei pătratice (111.1), care determină variația entropiei la abaterea de la echilibru. Deoarece entropia este invariantă în raport cu inversarea timpului, iar produsul $x_i x_k$ își schimbă semnul, entropia nu poate conține un astfel de termen, adică trebuie să avem $\beta_{ik}=0$.

[2] Independența de frecvență a expresiilor (122.19) și (122.21) înseamnă [ca și în cazul formulelor (122.10) pentru o mărime fluctuantă], că funcțiile de corelație înseși $\langle Y_i(t) Y_k(0)\rangle$ și $\langle y_i(t) y_k(0)\rangle$ conțin o funcție δ de timp. Astfel

$$\langle y_i(t) y_k(0)\rangle = (\lambda_{ik} + \lambda_{ki})\delta(t). \tag{122.21 a}$$

coordonata Q se va îndepărta de la valoarea $Q=0$. Media pătratului acestei abateri se determină direct cu ajutorul coeficientului forței cînd el se abate de la echilibru.

Scriem energia potențială a oscilatorului sub forma

$$U=\frac{m\omega_0^2}{2}Q^2$$

unde m este „masa" acestuia (adică coeficientul de proporționalitate dintre impulsul generalizat P și viteza $\dot{Q}$: $P=m\dot{Q}$), iar ω_0 este frecvența oscilațiilor libere (în absența frecării). În acest caz media pătratului fluctuației (v. problema 7. § 112) va fi egală cu

$$\langle Q^2\rangle=\frac{T}{m\omega_0^2}. \tag{122.22}$$

Descompunerea spectrală a fluctuațiilor coordonatei o facem pentru cazul general, cînd oscilația oscilatorului este însoțită de frecare.

Ecuațiile de mișcare ale unui oscilator, cu frecare, sînt

$$\dot{Q}=\frac{P}{m} \tag{122.23}$$

$$\dot{P}=-m\omega_0^2Q-\gamma\frac{P}{m} \tag{122.24}$$

unde $-\gamma P/m=-\gamma\dot{Q}$ este forța de frecare. Așa cum s-a menționat în § 121, dacă considerăm Q și P drept mărimile x_1 și x_2, atunci reciprocele lor corespunzătoare X_1 și X_2 vor fi: $m\omega_0^2Q/T$ și P/mT. Ecuațiile (122.23-24) joacă atunci rolul relațiilor $\dot{x}_i=-\gamma_{ik}X_k$, astfel că

$$\gamma_{11}=0,\ \gamma_{12}=-\gamma_{21}=-T,\ \gamma_{22}=\gamma T.$$

Pentru a aplica aceste ecuații la fluctuații, rescriem (122.24) sub forma

$$\dot{P}=-m\omega_0^2Q-\frac{\gamma}{m}P+y \tag{122.25}$$

introducînd în membrul drept forța aleatoare y.

Ecuația (122.23), care este definiția impulsului, trebuie să o lăsăm neschimbată. Conform formulei (122.21), găsim direct densitatea spectrală a fluctuațiilor forței aleatoare

$$(y^2)_\omega=2\gamma_{22}=2\gamma T. \tag{122.26}$$

În sfîrșit, pentru găsirea mărimii căutate $(Q^2)_\omega$ scriem, înlocuind $P=m\dot{Q}$ în (122.25),

$$m\ddot{Q}+\gamma\dot{Q}+m\omega_0^2Q=y. \tag{122.27}$$

Înmulțind această ecuație cu $e^{i\omega t}$ și integrînd în raport cu timpul, găsim

$$(-m\omega^2-i\omega\gamma+m\omega_0^2)Q_\omega=y_\omega;$$

de aici găsim în sfîrșit

$$(Q^2)_\omega=\frac{2\gamma T}{m^2(\omega^2-\omega_0^2)^2+\omega^2\gamma^2}. \tag{122.28}$$

§ 123. Susceptibilitatea generalizată

Este imposibil de a obține o formulă generală pentru distribuția spectrală a fluctuațiilor arbitrare, asemănătoare cu formula de tipul (122.9) pentru fluctuațiile cvasistaționare. Totuși, într-un număr de cazuri este posibil de a lega proprietățile fluctuațiilor de mărimile ce caracterizează comportarea corpului sub acțiunea unor influențe externe. Acest lucru se poate aplica atît fluctuațiilor mărimilor clasice, cît și a celor cuantice.

Mărimile fizice din această categorie au proprietatea că pentru fiecare din ele există o influență externă, care este descrisă prin apariția unui operator perturbator de forma

$$\hat{V} = -\hat{x}f(t) \tag{123.1}$$

unde $\hat{x}$ este operatorul mărimii fizice respective, iar forța generalizată perturbatoare f este o funcție dată de timp.

Valoarea medie cuantică $\bar{x}$ în prezența unei astfel de perturbații este diferită de zero (în același timp, însă, în lipsa perturbației avem, în stare de echilibru, $x=0$) și poate fi prezentată sub forma $\hat{\alpha}f$, unde $\hat{\alpha}$ este un operator integral, liniar, a cărui acțiune asupra funcției $f(t)$ se determină printr-o relație de forma

$$\bar{x}(t) = \hat{\alpha}f = \int_0^\infty \alpha(\tau) f(t-\tau)\, d\tau \tag{123.2}$$

unde $\alpha(\tau)$ este o funcție de timp care depinde de proprietățile corpului. Valoarea lui x la timpul t poate depinde, desigur, numai de valorile forței f la momente de timp anterioare (și nu posterioare); expresia (123.8) satisface această condiție. Despre mărimea $\bar{x}(t)$ se vorbește ca despre *răspunsul* sistemului la perturbația externă.

Prin intermediul transformatei Fourier, orice perturbație dependentă de timp poate fi redusă la un șir de componente monocromatice, a căror dependență de timp este dată de un factor $e^{-i\omega t}$.

Substituind în (123.2) f și $\bar{x}$ sub forma $f_\omega e^{-i\omega t}$ și $\bar{x}_\omega e^{-i\omega t}$, obținem legătura între componentele Fourier ale forței și răspunsului sub forma

$$\bar{x}_\omega = \alpha(\omega) f_\omega \tag{123.3}$$

unde funcția $\alpha(\omega)$ se definește ca

$$\alpha(\omega) = \int_0^\infty \alpha(t) e^{i\omega t}\, dt. \tag{123.4}$$

Dîndu-se această funcție, ea va determina complet comportarea corpului sub acțiunea perturbației externe date. Vom numi[1] $\alpha(\omega)$ *susceptibilitate gene-*

[1] Ca exemplu menționăm că f poate fi cîmpul electric, iar x momentul de dipol electric pe care îl capătă corpul în acest cîmp. În acest caz, α este polarizabilitatea corpului.

ralizată. Această mărime joacă un rol fundamental în teoria prezentată, deoarece prin ea se exprimă — așa cum se vede — fluctuația mărimii[1] x.

În general, funcția $\alpha(\omega)$ este complexă. Să notăm partea ei reală cu α' și cea imaginară cu α'':

$$\alpha(\omega)=\alpha'(\omega)+i\alpha''(\omega). \tag{123.5}$$

Din definiția (123.4) se vede imediat că

$$\alpha(-\omega)=\alpha^*(\omega). \tag{123.6}$$

Separînd aici părțile reală și imaginară, găsim

$$\alpha'(-\omega)=\alpha'(\omega), \quad \alpha''(-\omega)=-\alpha''(\omega) \tag{123.7}$$

adică $\alpha'(\omega)$ este funcție pară, iar $\alpha''(\omega)$ este funcție impară de frecvență. La $\omega=0$ funcția $\alpha''(0)$ își schimbă semnul, trecînd prin zero (sau în unele cazuri devenind infinită).

Trebuie subliniat că proprietatea (123.6) exprimă faptul simplu că răspunsul $\bar{x}$ trebuie să fie real pentru orice forță reală f. Dacă funcția $f(t)$ este pur monocromatică și este dată prin expresia reală

$$f(t)=\mathrm{Re} f_0 e^{-i\omega t}=\frac{1}{2}[f_0 e^{-i\omega t}+f_0^* e^{-i\omega t}] \tag{123.8}$$

atunci, aplicînd operatorul α celor doi membri, obținem

$$\bar{x}=\frac{1}{2}[\alpha(\omega) f_0 e^{-i\omega t}+\alpha(-\omega) f_0^* e^{i\omega t}]; \tag{123.9}$$

condiția ca această expresie să fie reală, coincide cu (123.6).

La limita $\omega\to\infty$, funcția $\alpha(\omega)$ tinde către limita finită reală α_∞. Pentru precizare, mai departe vom considera că această limită este nulă; dacă α_∞ ar fi luat diferit de zero, în formulele de mai jos ar trebui făcute o serie de schimbări evidente, dar neimportante.

Schimbarea stării corpului sub influența „forței" f se face prin absorbția (sau disiparea) de energie; sursa acestei energii este acțiunea externă, iar după absorbția ei de către corp ea se transformă în căldură. Această disipare poate fi exprimată, de asemenea, prin mărimea α. Pentru aceasta vom folosi egalitatea

$$\frac{\mathrm{d}\overline{E}}{\mathrm{d}t}=\overline{\frac{\partial \hat{H}}{\partial t}}$$

conform căreia derivata în timp a energiei medii a corpului este egală cu media derivatei parțiale în raport cu timpul din hamiltonianul corpului (v. § 11). Deoarece în hamiltonian depinde explicit de timp numai perturbația $\hat{V}$, avem

$$\frac{\mathrm{d}\overline{E}}{\mathrm{d}t}=-\bar{x}\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t} \tag{123.10}$$

Această relație joacă un rol important în aplicațiile teoriei dezvoltate. Dacă ne este cunoscută expresia pentru variația de energie într-un anumit proces concret, atunci — comparînd-o cu (123.10) — putem stabili care mărime joacă rolul „forței" f în raport cu variabila x care ne interesează.

---

[1] Mărimea $\alpha(\omega)$ astfel obținută se dovedește mult mai comodă decît mărimea, adesea utilizată, $Z(\omega)=-1/i\omega\alpha(\omega)$, numită *impedanță generalizată*, care este coeficientul din relația $\dot{f}_\omega=Z(\omega)(\dot{\bar{x}})_\omega$

Înlocuind $\bar{x}$ și f din (123.8-9) în (123.10) și mediind în raport cu timpul, obținem media valorilor energiei disipate (în unitatea de timp) în sistem sub influența perturbației monocromatice; notăm această mărime cu Q. Termenii care conțin $\exp(\pm 2i\omega t)$, la mediere tind către zero și găsim[1]

$$Q = \frac{i\omega}{4}(\alpha^* - \alpha)|f_0|^2 = \frac{\omega}{2}\alpha''(\omega)|f_0|^2. \qquad (123.11)$$

De aici se vede că partea imaginară a susceptibilității determină disiparea de energie. Deoarece orice proces real are loc întotdeauna cu o anumită disipare de energie ($Q>0$), ajungem la concluzia importantă că, pentru toate valorile pozitive ale variabilei ω, funcția α'' este diferită de zero și pozitivă.

Se dovedește posibil de a obține anumite relații foarte generale pentru funcția $\alpha(\omega)$ folosind aparatul matematic al funcțiilor de variabilă complexă. În acest scop vom considera pe ω ca o variabilă complexă ($\omega = \omega' + i\omega''$) și vom studia proprietățile funcției $\alpha(\omega)$ în semiplanul superior al acestei variabile. Din definiția (123.4) și din faptul că $\alpha(t)$ este finită pentru orice t pozitiv, rezultă că $\alpha(\omega)$ este o funcție univocă în tot semiplanul superior și nu devine niciodată infinită, adică ea nu are puncte singulare. Într-adevăr, pentru $\omega''>0$ în expresia de sub integrală din (123.4) este un factor descrescător exponențial $\exp(-t\omega'')$ și deoarece și funcția $\alpha(t)$ este finită în tot domeniul de integrare, integrala converge. Funcția $\alpha(\omega)$ nu are singularități nici pe axa reală ($\omega''=0$) cu excepția, poate, a originii sistemului de coordonate[2]. Este util să atragem atenția asupra faptului că concluzia cu privire la lipsa singularităților funcției $\alpha(\omega)$ în semiplanul superior este, din punct de vedere fizic, o consecință directă a principiului cauzalității. Acesta se manifestă prin faptul că integrarea în (123.2) se face numai pentru timpi anteriori timpului t și, ca rezultat, în formula (123.4) domeniul de integrare se întinde de la 0 la ∞ (și nu de la $-\infty$ la $+\infty$).

Mai departe, din definiția (123.4) este evident că

$$\alpha(-\omega^*) = \alpha^*(\omega). \qquad (123.12)$$

Aceasta este generalizarea relației (123.6), care este adevărată pentru valori reale ale lui ω. În particular, pentru valori pur imaginare ale lui ω avem: $\alpha(i\omega'') = \alpha^*(i\omega'')$, ceea ce înseamnă că pe axa imaginară funcția $\alpha(\omega)$ este reală.

Să demonstrăm următoarea teoremă: funcția $\alpha(\omega)$ nu ia valori reale în nici un punct finit din semiplanul superior, cu excepția axei imaginare; pe această axă $\alpha(\omega)$ descrește monoton de la o anumită valoare pozitivă $\alpha_0>0$

---

[1] Dacă nu este vorba despre o funcție pur monocromatică $f(t)$, ci despre o perturbație, care acționează pe un interval de timp finit ($f\to 0$ pentru $|t|\to\infty$), atunci disiparea totală de energie în tot timpul se exprimă cu ajutorul componentelor Fourier ale perturbației, prin integrala

$$\int_{-\infty}^{\infty} Q\,dt = -\int_{-\infty}^{\infty} i\omega\alpha(\omega)|f_\omega|^2 \frac{d\omega}{2\pi} = \int_0^{\infty} 2\omega\alpha''(\omega)|f_\omega|^2 \frac{d\omega}{2\pi}.$$

[2] Formula (123.4) nu este valabilă în semiplanul inferior, deoarece integrala diverge. De aceea, funcția $\alpha(\omega)$ în semiplanul inferior poate fi determinată numai ca prelungirea analitică a expresiei (123.4) din semiplanul superior. În acest domeniu funcția $\alpha(\omega)$ are, în general, puncte singulare.

pentru $\omega = i0$ pînă la zero pentru $\omega = i\infty$. În particular, de aici rezultă că funcția $\alpha(\omega)$ nu are zerouri în semiplanul superior.

Pentru demonstrație[1] folosim teorema cunoscută din teoria funcțiilor de variabilă complexă, conform căreia integrala

$$\frac{1}{2\pi i}\int \frac{d\alpha(\omega)}{d\omega}\frac{d\omega}{\alpha(\omega)-a}, \qquad (123.13)$$

luată pe conturul închis C, este egală cu diferența dintre numărul de zerouri și numărul de poli ai funcției $\alpha(\omega)-a$ în domeniul mărginit de conturul respectiv. Fie a un număr real, iar drept contur C alegem conturul format din axa reală și semicercul de la infinit din semiplanul superior (fig. 53). Presupunem mai întîi că α_0 este finit. Deoarece în semiplanul superior funcția $\alpha(\omega)$, și o dată cu ea și funcția $\alpha(\omega)-a$, nu are poli, integrala respectivă ne dă simplu numărul de zerouri ale diferenței $\alpha-a$, adică numărul punctelor în care $\alpha(\omega)$ ia valoarea reală a.

Pentru calculul integralei, o scriem sub forma

$$\frac{1}{2\pi i}\int_{C'}\frac{d\alpha}{\alpha-a}$$

unde integrala se face pe conturul C' în planul variabilei complexe α, care este imaginea conturului C din planul ω. Întregul semicerc de la infinit este reprezentat prin punctul $\alpha=0$, iar originea coordonatelor ($\omega=0$) — în altul, tot real, α_0. Semiaxa reală pozitivă și cea negativă ω se reprezintă în planul α prin anumite curbe destul de complicate (care, în general, se intersectează) și care se află în întregime în semiplanele superior și inferior. Este esențial că aceste curbe nu intersectează axa reală decît în punctele $\alpha=0$ și $\alpha=\alpha_0$, deoarece α nu ia valori reale pentru nici o valoare reală finită a lui ω (în afară de $\omega=0$). Datorită acestei proprietăți a conturului C', variația totală a argumentului numărului complex $\alpha-a$, cînd conturul este parcurs o dată în întregime, este egală cu 2π (dacă numărul a se află între 0 și α_0 așa cum este reprezentat pe fig. 53) sau zero (dacă a se află în afara acestui interval), independent de numărul de autointersecții ale conturului. De aici rezultă că expresia (123.13) este egală cu unitatea pentru $0<a<\alpha_0$ și zero pentru orice altă valoare a lui a.

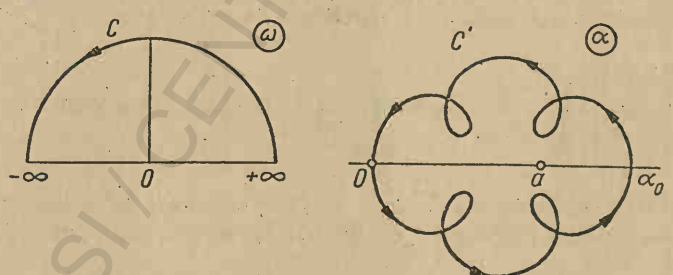


Fig. 53.

În acest fel, ajungem la concluzia că funcția $\alpha(\omega)$ în semiplanul superior ω nu ia decît o dată valoarea reală a lui a, care se găsește în intervalul dat (și niciodată valorile din afara acestui interval). De aici putem trage

[1] Demonstrația care urmează se datorește lui *N. N. Meiman.*

imediat concluzia că pe axa imaginară, unde funcția $\alpha(\omega)$ este reală, ea nu poate avea nici maxim și nici minim: în caz contrar, ea ar putea lua anumite valori de cel puțin două ori. Prin urmare, pe axa imaginară funcția $\alpha(\omega)$ variază monoton, luînd aici și numai aici o singură dată toate valorile reale de la α_0 la zero.

Dacă $\alpha_0=\infty$ [adică $\alpha(\omega)$ are un pol în $\omega=0$), atunci demonstrația de mai sus se modifică numai în sensul că în mișcarea de-a lungul axei reale originea trebuie ocolită pe deasupra, pe un semicerc infinit mic. Modificarea conturului C' de pe fig. 53 poate fi astfel înțeleasă ca mișcarea punctului α_0 la infinit. În acest caz, funcția $\alpha(\omega)$ scade monoton pe axa imaginară de la $+\infty$ la 0.

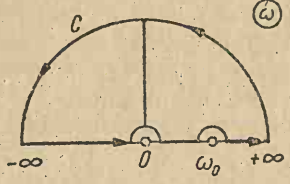


Fig. 54.

Mai departe să deducem formula care leagă între ele părțile reală și imaginară ale funcției $\alpha(\omega)$. Pentru aceasta să alegem o valoare oarecare, reală și pozitivă, $\omega=\omega_0$ și să integrăm expresia $\alpha/(\omega-\omega_0)$ pe conturul indicat în fig. 54. Acest contur urmează axa reală, ocolind pe deasupra punctul $\omega=\omega_0>0$ [și, de asemenea, punctul $\omega=0$, dacă acesta este un pol al funcției $\alpha(\omega)$]. Conturul se închide prin semicercul de la infinit din semiplanul superior. La infinit $\alpha\to 0$ și, de aceea, funcția $\alpha/(\omega-\omega_0)$ tinde către zero mai repede decît $1/\omega$. De aceea, integrala

$$\int_C \frac{\alpha(\omega)}{\omega-\omega_0}\,d\omega$$

(onverge; deoarece funcția $\alpha(\omega)$ nu are puncte singulare în semiplanul superior, iar punctul $\omega=\omega_0$ este exclus din domeniul de integrare, funcția $\alpha/\omega-\omega_0)$ este analitică în interiorul conturului C și integrala de mai sus este nulă.

Integrala pe semicercul de la infinit se anulează de asemenea. Punctul ω_0 îl ocolim pe un semicerc infinit mic (raza $\rho\to 0$). Ocolirea se face în sensul mișcării acelor de ceasornic și dă în integrală o contribuție egală cu $-i\pi\alpha(\omega_0)$. Dacă α_0 este finit, atunci ocolirea originii nu este necesară și integrarea se face pe toată axa reală, obținînd în acest mod

$$\lim_{\rho\to 0}\left\{\int_{-\infty}^{\omega_0-\rho}\frac{\alpha}{\omega-\omega_0}\,d\omega+\int_{\omega_0+\rho}^{\infty}\frac{\alpha}{\omega-\omega_0}\,d\omega\right\}-i\pi\alpha(\omega_0)=0.$$

Prima integrală este integrala de la $-\infty$ la $+\infty$, luată în sensul valorii principale. Notînd partea principală ca de obicei, cu o liniuță care taie semnul de integrală, avem

$$i\pi\alpha(\omega_0)=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\alpha}{\omega-\omega_0}\,d\omega. \qquad (123.14)$$

Variabila de integrare ω ia aici numai valori reale. Notăm această variabilă cu ξ și cu ω notăm valoarea reală dată ω_0; scriem, de asemenea, funcția

$\alpha(\omega)$ de variabila reală ω sub forma $\alpha=\alpha'+i\alpha''$. Separînd în (123.14) părţile reală şi imaginară, obţinem în final următoarele două formule

$$\alpha'(\omega)=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\alpha''(\xi)}{\xi-\omega}\,d\xi \qquad (123.15)$$

$$\alpha''(\omega)=-\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\alpha'(\xi)}{\xi-\omega}\,d\xi. \qquad (123.16)$$

Aceste relaţii (care se numesc *relaţii de dispersie*) au fost obţinute pentru prima dată de Kramers şi Kronig (*H. A. Kramers, R. L. Kronig*, 1927). Subliniem că singura proprietate esenţială a funcţiei $\alpha(\omega)$, folosită la deducerea acestor formule, este absenţa punctelor singulare în semiplanul superior[1]. De aceea, se poate spune că formulele Kramers-Kronig [ca şi proprietatea indicată a funcţiei $\alpha(\omega)$] este urmarea directă a principiului cauzalităţii.

Folosind faptul că funcţia $\alpha''(\xi)$ este impară, putem scrie (123.15) sub forma

$$\alpha'(\omega)=\frac{1}{\pi}\int_{0}^{\infty}\frac{\alpha''(\xi)}{\xi-\omega}\,d\xi+\frac{1}{\pi}\int_{0}^{\infty}\frac{\alpha''(\xi)}{\xi+\omega}\,d\xi$$

sau

$$\alpha'(\omega)=\frac{2}{\pi}\int_{0}^{\infty}\frac{\alpha''(\xi)}{\xi^2-\omega^2}\,d\xi. \qquad (123.17)$$

Dacă funcţia $\alpha(\omega)$ are pol în punctul $\omega=0$, în apropierea căruia $\alpha=iA/\omega$ atunci ocolirea acestui pol pe semicerc dă la integrală contribuţia reală suplimentară $-A/\omega_0$, care trebuie adăugată în partea stîngă a egalităţii (123.14). Corespunzător cu aceasta, acelaşi termen apare şi în formula (123.16)

$$\alpha''(\omega)=-\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\alpha'(\xi)}{\xi-\omega}\,d\xi+\frac{A}{\omega}. \qquad (123.18)$$

Formulele (123.15) sau (123.17) rămîn neschimbate.

Să introducem încă o formulă care să lege valorile lui $\alpha(\omega)$ de pe semiaxa imaginară superioară de valorile lui $\alpha''(\omega)$ pe axa reală. Pentru aceasta să examinăm integrala

$$\int\frac{\omega\alpha(\omega)}{\omega^2+\omega_0^2}\,d\omega$$

luată pe un contur format din axa reală şi semicercul de la infinit din semiplanul superior (ω_0 este un număr real). Această integrală se exprimă prin

[1] În ceea ce priveşte proprietatea $\alpha\to 0$ pentru $\omega\to\infty$, ea nu este esenţială; dacă limita α_∞ ar fi diferită de zero, atunci ar trebui să examinăm simplu diferenţa $\alpha-\alpha_0$, în locul lui α cu modificarea evidentă a formulelor (123.15–16). Vezi de asemenea problema la § 126.

reziduul integrandului în raport cu polul $\omega = i\omega_0$. Pe de altă parte, integrala pe semicercul de la infinit se anulează, astfel că obținem

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega\alpha(\omega)}{\omega^2+\omega_0^2}\,d\omega = i\pi\alpha(i\omega_0).$$

În partea stîngă a egalității partea reală a integralei se anulează datorită imparității integrandului. Schimbînd din nou notațiile ω_0 și ω cu ω și ξ, obținem în final

$$\alpha(i\omega) = \frac{2}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{\xi\alpha''(\xi)}{\omega^2+\xi^2}\,d\xi. \qquad (123.19)$$

Dacă se integrează această relație membru cu membru după $d\omega$ atunci se obține

$$\int_0^{\infty} \alpha(i\omega)\,d\omega = \int_0^{\infty} \alpha''(\omega)\,d\omega. \qquad (123.20)$$

§ 124. Teorema de fluctuație-disipare

Să trecem acum la deducerea relației care leagă fluctuațiile mărimii x de susceptibilitatea generalizată introdusă în paragraful precedent.

Să presupunem că corpul la care se referă mărimea x se află într-o stare cuantică (starea a n-a) bine determinată. Valoarea medie (122.8) se calculează ca elementul de matrice diagonal corespunzător al operatorului

$$\frac{1}{2}(\hat{x}_\omega \hat{x}_{\omega'} + \hat{x}_{\omega'}\hat{x}_\omega)_{nn} = \frac{1}{2}\sum_m [(x_\omega)_{nm}(x_{\omega'})_{mn} + (x_{\omega'})_{nm}(x_\omega)_{mn}] \qquad (124.1)$$

unde sumarea se face pe tot spectrul nivelelor de energie (avînd în vedere că operatorul $\hat{x}_\omega$ este complex, cei doi termeni din paranteze dreaptă nu coincid).

Dependența de timp a operatorului $\hat{x}(t)$ înseamnă că calculul elementelor lui de matrice trebuie să se facă cu ajutorul funcțiilor de undă dependente de timp. Avem astfel

$$(x_\omega)_{nm} = \int_{-\infty}^{\infty} x_{nm} e^{i(\omega_{nm}+\omega)t}\,dt = 2\pi x_{nm}\delta(\omega_{nm}+\omega) \qquad (124.2)$$

unde x_{nm} este elementul de matrice obișnuit, independent de timp, al operatorului $\hat{x}$, care se exprimă prin coordonatele particulelor corpului, iar $\omega_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar$ este frecvența tranziției între stările n și m. În acest fel,

$$\frac{1}{2}(\hat{x}_\omega \hat{x}_{\omega'} + \hat{x}_{\omega'}\hat{x}_\omega)_{nn} = 2\pi^2 \sum_m |x_{nm}|^2 [\delta(\omega_{nm}+\omega)\delta(\omega_{mn}+\omega') +$$

$$+ \delta(\omega_{nm}+\omega')\delta(\omega_{mn}+\omega)]$$

BCU IAȘI CULTURAL UNIVERSITY LIBRARY

(aici s-a considerat că $x_{nm}=x^*_{nm}$ avînd în vedere că x este o mărime reală). Produsele de funcții δ din paranteza dreaptă pot fi scrise, evident, sub forma

$$\delta(\omega_{nm}+\omega)\,\delta(\omega+\omega')+\delta(\omega_{mn}+\omega)\,\delta(\omega+\omega').$$

Comparînd apoi cu (122.8), obținem următoarea formulă

$$(x^2)_\omega=\pi\sum_m|x_{nm}|^2[\delta(\omega+\omega_{nm})+\delta(\omega+\omega_{mn})]. \qquad (124.3)$$

În legătură cu forma de scriere a acestei expresii facem următoarele observații. Deși nivelele de energie ale unui corp macroscopic, riguros vorbind, sînt discrete, totuși ele sînt situate atît de aproape unul de altul încît, de fapt, formează un spectru continuu. Formula (124.3) poate fi scrisă fără funcțiile δ, dacă o mediem pe un interval de frecvență mic (dar conținînd un număr mare de nivele). Fie $\Gamma(E)$ numărul nivelelor de energie, ale căror energii sînt mai mici decît E; atunci

$$(x^2)_\omega=\pi\hbar|x_{nm}|^2\left[\frac{d\Gamma}{dE_m}+\frac{d\Gamma}{dE'_m}\right]. \qquad (124.4)$$

unde $E_m=E_n+\hbar\omega$, $E'_m=E_n-\hbar\omega$.

Presupunem acum că asupra corpului acționează o perturbație periodică (de frecvență ω), descrisă de operatorul

$$\hat{V}=-f\hat{x}=-\frac{1}{2}(f_0e^{-i\omega t}+f_0^*e^{i\omega t})\hat{x}. \qquad (124.5)$$

Sub influența perturbației sistemul efectuează tranziții, iar probabilitatea tranziției $n\to m$ (în unitatea de timp) este dată de formula

$$w_{mn}=\frac{\pi|f_0|^2}{2\hbar^2}|x_{mn}|^2\{\delta(\omega+\omega_{mn})+\delta(\omega+\omega_{nm})\} \qquad (124.6)$$

(v. vol. III, § 42). Cei doi termeni din această formulă apar corespunzător din cei doi termeni ai relației (124.5). La fiecare tranziție sistemul absoarbe (sau cedează) o cuantă $\hbar\omega$. Suma

$$Q=\sum_m w_{mn}\hbar\omega_{mn}$$

dă energia medie absorbită de corp (în unitatea de timp); sursa acestei energii este perturbația externă care, absorbită de corp, se disipează în acesta. Substituind (124.6), obținem

$$Q=\frac{\pi}{2\hbar}|f_0|^2\sum_m|x_{nm}|^2\{\delta(\omega+\omega_{mn})+\delta(\omega+\omega_{nm})\}\omega_{mn}$$

sau, considerînd că funcția δ este diferită de zero numai pentru argumentul egal cu zero, avem

$$Q=\frac{\pi}{2\hbar}\omega|f_0|^2\sum_m|x_{nm}|^2\{\delta(\omega+\omega_{nm})-\delta(\omega+\omega_{mn})\}. \qquad (124.7)$$

Comparînd (124.7) cu (123.11) găsim

$$\alpha''(\omega)=\frac{\pi}{\hbar}\sum_m|x_{nm}|^2\{\delta(\omega+\omega_{nm})-\delta(\omega+\omega_{mn})\}. \qquad (124.8)$$

Mărimile $(x^2)_\omega$ și α'', calculate în acest mod, sînt legate una de alta printr-o relație simplă. Această relație se obține, însă, numai după ce aceste mărimi se exprimă prin temperatura corpului. În acest scop să efectuăm medierea cu ajutorul distribuției Gibbs (compară cu nota de la pag. 329). Pentru $(x^2)_\omega$ avem

$$(x^2)_\omega = \pi \sum_{n,m} \rho_n |x_{nm}|^2 \{\delta(\omega+\omega_{nm})+\delta(\omega+\omega_{mn})\}$$

unde pentru prescurtare s-a notat

$$\rho_n = \exp\left(\frac{F-E_n}{T}\right),$$

E_n fiind nivelele de energie ale corpului, iar F energia lui liberă. Deoarece sumarea se face acum pe ambii indici n și m putem schimba ordinea de sumare. Desfăcînd acoladele și schimbînd n cu m în al doilea termen, obținem

$$(x^2)_\omega = \pi \sum_{m,n} (\rho_n+\rho_m)|x_{nm}|^2\, \delta(\omega+\omega_{nm}) = \pi \sum_{m,n} \rho_n (1+e^{\hbar\omega_{nm}/T})|x_{nm}|^2\, \delta(\omega+\omega_{nm})$$

sau, avînd în vedere prezența funcției δ în expresia de sumat, avem

$$(x^2)_\omega = \pi(1+e^{-\hbar\omega/T}) \sum_{m,n} \rho_n |x_{nm}|^2\, \delta(\omega+\omega_{nm}).$$

În mod absolut analog obținem

$$\alpha'' = \frac{\pi}{\hbar}(1-e^{-\hbar\omega/T}) \sum_{m,n} \rho_n |x_{nm}|^2\, \delta(\omega+\omega_{nm}).$$

Comparînd termen cu termen aceste două expresii, găsim

$$(x^2)_\omega = \hbar\alpha'' \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T} = 2\hbar\alpha'' \left\{\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/T}-1}\right\}. \tag{124.9}$$

Media pătratului mărimii care fluctuează este dată de integrala

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{\pi} \int_0^\infty \alpha''(\omega) \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T}\, d\omega. \tag{124.10}$$

Aceste formule foarte importante formează conținutul *teoremei de fluctuație-disipare* (pe scurt TFD), stabilită de către Callen și Welton (*H. B. Callen, T. A. Welton*, 1951). Ele leagă fluctuația mărimilor fizice de proprietățile disipative ale sistemului sub influența unei acțiuni exterioare.

Atragem atenția asupra faptului că factorul din acolade în (124.9) reprezintă chiar energia medie (în unități $\hbar\omega$) a oscilatorului la temperatura T; termenul 1/2 reprezintă oscilațiile de zero.

Exact la fel cum s-a făcut la sfîrșitul § 118, rezultatele obținute pot fi prezentate și sub altă formă, privind în mod formal fluctuațiile mărimii x ca fiind produse sub influența unei anumite forțe fictive aleatoare. În acest scop este comod să transcriem formulele introducînd componentele Fourier x_ω și f_ω ca și cum x ar fi o mărime clasică. Legatura între ele se scrie sub forma

$$x_\omega = \alpha(\omega) f_\omega, \tag{124.11}$$

asemănătoare cu (123.3), după care pentru media pătratului fluctuației avem

$$\langle x_\omega x_{\omega'} \rangle = \alpha(\omega)\alpha(\omega') \langle f_\omega f_{\omega'} \rangle$$

sau, trecînd la densitatea spectrală a fluctuațiilor, avem — conform cu definiția (122.4)

$$(x^2)_\omega = \alpha(\omega)\alpha(-\omega)(f^2)_\omega = |\alpha(\omega)|^2 (f^2)_\omega .$$

Pentru densitatea spectrală a mediei pătratului forței aleatoare avem, prin urmare, din (124.2)

$$(f^2)_\omega = \frac{\hbar\alpha''(\omega)}{|\alpha(\omega)|^2} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T} . \qquad (124.12)$$

Acest mod de tratare a problemei prezintă avantaje serioase în aplicațiile concrete ale teoriei

Demonstrația teoremei de fluctuație-disipare se bazează pe tratarea acțiunii externe ca o mică perturbație; de micimea acțiunii externe este de asemenea legat și răspunsul liniar al sistemului — legătura liniară între $\bar{x}$ și forța f. Subliniem, totuși, că această particularitate nu duce deloc la vreo limitare fizică în ceea ce privește valorile permise ale fluctuațiilor medii ale mărimii x. Micimea acțiunii externe poate fi întotdeauna realizată făcînd mărimea ajutătoare f oricît de mică, iar această mărime nu intră în formula finală a TFD. În acest fel, pentru categoria examinată de mărimi fizice x, proprietățile fluctuațiilor lor (într-un sistem termodinamic aflat în echilibru) sînt complet determinate de răspunsul sistemului la o acțiune externă oricît de mică.

Pentru temperaturi $T \gg \hbar\omega$ avem $\operatorname{cth}(\hbar\omega/2T) \approx 2T/\hbar\omega$ și (124.9) capătă forma

$$(x^2)_\omega = \frac{2T}{\omega}\alpha''(\omega). \qquad (124.13)$$

În această formulă nu apare constanta cuantică $\hbar$, ceea ce înseamnă că în aceste condiții fluctuațiile sînt clasice.

Dacă inegalitatea $T \gg \hbar\omega$ este adevărată pentru toate frecvențele importante [frecvențe pentru care $\alpha''(\omega)$ este esențial diferit de zero], atunci la limita clasică se poate trece și în formula integrală (124.10):

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2T}{\pi}\int_0^\infty \frac{\alpha''(\omega)}{\omega}\,d\omega.$$

Dar, conform cu (123.7), această integrală se exprimă prin valoarea statică $\alpha'(0) = \alpha(0)$, astfel că[1]

$$\langle x^2 \rangle = T\alpha(0). \qquad (124.14)$$

---

[1] Această expresie se poate obține, de asemenea, și direct din distribuția Gibbs în statistica clasică. Fie $x = x(p, q)$ o mărime clasică oarecare. Introducînd în energia sistemului termenul $-xf$ (cu f constant), pentru valoarea medie $\bar{x}$ vom avea

$$\bar{x} = \int x(p, q) \exp\left\{\frac{F - E(p, q) + x(p, q)f}{T}\right\} dp\, dq.$$

Prin definiție, $\alpha(0) = d\bar{x}/df$ pentru $f \to 0$; derivînd expresia scrisă, găsim

$$\alpha(0) = \frac{1}{T}\int x^2 \exp\left(\frac{F - E}{T}\right) dp\, dq = \frac{1}{T}\langle x^2 \rangle.$$

(energia liberă F depinde de asemenea de f, dar termenul cu derivata $\partial F/\partial f$ dispare atunci cînd facem $f = 0$, adică $\bar{x} = 0$).

Să ne oprim, în sfîrșit, asupra legăturii rezultatelor obținute cu teoria fluctuațiilor cvasistaționare (§ 118).

Mai întîi de toate observăm că atunci cînd x este astfel încît fluctuațiile ei sînt mici în sensul indicat în § 110 [adică este permisă descompunerea entropiei conform cu (110.3)], atunci media pătratului $\overline{x^2}=1/\beta$. Comparația cu (124.14) arată că pentru o astfel de mărime

$$\alpha(0)=\frac{1}{\beta T}. \tag{124.15}$$

Să presupunem acum că x se referă la categoria de mărimi ale căror fluctuații sînt cvasistaționare. Presupunem că corpul este supus acțiunii forței statice f. Aceasta duce la deplasarea stării de echilibru, în care $\bar{x}$ devine diferit de zero și egal cu $\bar{x}=\alpha(0)f=f/\beta T$. Ecuația macroscopică ce descrie relaxarea sistemului, care se află departe de echilibru, va avea atunci forma

$$\dot{x}=-\lambda\left(x-\frac{f}{\beta T}\right) \tag{124.16}$$

deosebită de ecuația $\dot{x}=-\lambda x$ (118.5) prin aceea că viteza $\dot{x}$ tinde către zero nu pentru $x=0$, ci pentru $x=f/\beta T$.

Ecuația (124.6) poate fi aplicată și în cazul în care corpul este supus unei acțiuni exterioare perturbatoare dependente de timp numai dacă perioada de variație a forței $f(t)$ este mare în comparație cu timpul de stabilire a echilibrului parțial (care corespunde unei valori date a lui x). Dacă $f(t)$ este o funcție periodică (cu frecvența ω) de timp, atunci cu aceeași frecvență va varia și valoarea macroscopică $x(t)$. Substituind în ecuația (124.6), $f(t)$ și $x(t)$ sub forma (123.8—9) și separînd în ea termenii care conțin $\exp(-i\omega t)$ și $\exp(i\omega t)$, obținem

$$-i\omega\alpha(\omega)f_0=-\lambda\alpha(\omega)f_0+\frac{\lambda}{\beta T}f_0$$

de unde

$$\alpha(\omega)=\frac{\lambda}{\beta T(\lambda-i\omega)}. \tag{124.17}$$

Conform TFD (125.9) găsim astfel

$$(\overline{x^2})_\omega=\frac{2\lambda}{\beta(\lambda^2+\omega^2)}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T}. \tag{124.18}$$

Acest rezultat generalizează formula (122.9), care se referă la fluctuațiile unei mărimi clasice. Expresia (124.18) se deosebește de (122.9) prin factorul

$$\frac{\hbar\omega}{2T}\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T} \tag{124.19}$$

care tinde către unu la limita clasică, cînd $\hbar\omega\ll T$.

Ecuația (124.16) poate fi discutată și din alt punct de vedere: nu ca o ecuație de mișcare macroscopică a sistemului departe de echilibru (care se află sub acțiunea forței externe), ci ca ecuația pentru fluctuația mărimii $x(t)$ în sistemul izolat la echilibru, care se află sub influența forței aleatoare f. În această interpretare ea corespunde ecuației (118.9), astfel că ambele definiții

ale forței aleatoare se deosebesc numai prin factorul: $y=\lambda/T\beta$. Pentru densitatea spectrală $(y^2)_\omega$ găsim, substituind (124.17) în (124.12),

$$(y^2)_\omega = \frac{2\lambda}{\beta}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\,\mathrm{cth}\,\frac{\hbar\omega}{2T} \tag{124.20}$$

care se deosebește de expresia (122.10) prin același factor (124.19).

§ 125. Teorema de fluctuație-disipare în cazul mai multor mărimi

Teorema de fluctuație-disipare poate fi generalizată la cazul cînd se consideră simultan cîteva mărimi fluctuante x_i.

Susceptibilitatea generalizată se definește în acest caz prin răspunsul sistemului la o perturbație de forma

$$\hat{V} = -\hat{x}_i f_i(t) \tag{125.1}$$

și reprezintă coeficienții relației liniare între componentele Fourier ale valorilor medii $\bar{x}_i(t)$ și forțele generalizate $f_i(t)$

$$\bar{x}_{i\omega} = \alpha_{ik}(\omega) f_{k\omega}. \tag{125.2}$$

Variația energiei sistemului se exprimă prin perturbația externă conform relației

$$\dot{E} = -\dot{f}_i \bar{x}_i. \tag{125.3}$$

Această formulă, ca și (123.10), de obicei servește în aplicațiile concrete ale teoriei, la stabilirea corespondenței între mărinile x_i și f_i.

Densitatea spectrală a fluctuațiilor se introduce ca valoarea medie a produsului simetrizat de operatori

$$\frac{1}{2}\langle \hat{x}_{i\omega}\hat{x}_{k\omega'} + \hat{x}_{k\omega'}\hat{x}_{i\omega}\rangle = 2\pi(x_i x_k)_\omega\,\delta(\omega+\omega') \tag{125.4}$$

care generalizează expresia (22.8). Calculul acestei medii ca elementul de matrice diagonal (nn), analog cu deducerea formulei (124.3) duce la rezultatul

$$(x_i x_k)_\omega = \pi \sum_m (x_i)_{nm}(x_k)_{mn}\,\delta(\omega+\omega_{nm}) + (x_k)_{nm}(x_i)_{mn}\,\delta(\omega+\omega_{mn}). \tag{125.5}$$

Să considerăm că asupra sistemului acționează o perturbație periodică, în care

$$f_i(t) = \frac{1}{2}(f_{0i}e^{-i\omega t} + f_{0i}^* e^{i\omega t}). \tag{125.6}$$

Răspunsul sistemului la această perturbație este

$$\bar{x}_i(t) = \frac{1}{2}[\alpha_{ik}(\omega) f_{0k} e^{-i\omega t} + \alpha_{ik}^*(\omega) f_{0k}^* e^{i\omega t}]. \tag{125.7}$$

Substituind (125.6–7) în (125.3) și mediind pe perioada perturbației, obținem în locul de (123.11) următoarea expresie pentru energia disipată

$$Q = \frac{i\omega}{4}(\alpha_{ik}^* - \alpha_{ki}) f_{0i} f_{0k}^*. \tag{125.8}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pe de altă parte, calcule analoge cu cele folosite la deducerea relației (124.7) dau

$$Q=\frac{\pi}{2\hbar}\omega\sum_m f_{0i}f^*_{0k}[(x_i)_{mn}(x_k)_{nm}\delta(\omega+\omega_{nm})-(x_i)_{nm}(x_k)_{mn}\delta(\omega+\omega_{mn})]$$

și comparînd cu (125.8) obținem

$$\alpha^*_{ik}-\alpha_{ki}=-\frac{2\pi i}{\hbar}\sum_m[(x_i)_{mn}(x_k)_{nm}\delta(\omega+\omega_{nm})-(x_i)_{nm}(x_k)_{mn}\delta(\omega+\omega_{mn})]. \tag{125.9}$$

În sfîrșit, mediind (125.5) și (125.9) cu distribuția Gibbs, așa cum s-a făcut în paragraful precedent, găsim următoarea formulă, care generalizează teorema de fluctuație-disipare (124.9)

$$(x_ix_k)_\omega=\frac{1}{2}i\hbar(\alpha^*_{ki}-\alpha_{ik})\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T}. \tag{125.10}$$

Analog formulelor (124.11—12), se poate exprima și formula (125.10) prin forțele aleatoare fictive, a căror acțiune ar da un rezultat echivalent cu fluctuațiile statistice ale mărimilor x_i. Pentru aceasta scriem

$$x_{i\omega}=\alpha_{ik}f_{k\omega},\quad f_{i\omega}=\alpha^{-1}_{ik}x_{k\omega} \tag{125.11}$$

și mai departe

$$(f_if_k)_\omega=\alpha^{-1}_{il}\alpha^{-1}_{km}(x_lx_m)_\omega.$$

Substituind aici (125.10) obținem

$$(f_if_k)_\omega=\frac{i\hbar}{2}(\alpha^{-1}_{ik}-\alpha^{-1^*}_{ki})\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T}. \tag{125.12}$$

Rezultatele obținute ne permit să tragem concluzii clare asupra proprietăților de simetrie a susceptibilităților generalizate $\alpha_{ik}(\omega)$ (*H. B. Callen, M. L. Barrash, J. L. Jackson, R. F. Green*, 1952). Presupunem mai întîi că mărimile x_i, x_k sînt invariante față de inversarea timpului; atunci operatorii lor $\hat{x}_i$, $\hat{x}_k$ sînt reali. În afară de aceasta, vom considera că corpul nu are structură magnetică (v. mai departe, nota de la pag. 365) și nu se află în cîmp magnetic extern; atunci sînt reale și funcțiile de undă ale stărilor sale staționare[1]. De aceea, vor fi reale și elementele de matrice ale mărimii x și, avînd în vedere hermiticitatea matricei x_{nm}, avem: $x_{nm}=x^*_{mn}=x_{mn}$. Atunci primul membru, iar apoi și al doilea membru ale egalității (125.9) sînt simetrici în raport cu indicii i, k. Astfel, $\alpha^*_{ik}-\alpha_{ki}=\alpha^*_{ki}-\alpha_{ik}$ sau $\alpha_{ik}+\alpha^*_{ik}=\alpha_{ki}+\alpha^*_{ki}$, adică ajungem la concluzia că partea reală a lui α_{ik} este simetrică.

Dar părțile reală (α'_{ik}) și cea imaginară (α''_{ik}) ale fiecăreia dintre mărimile α_{ik} sînt legate una de alta prin relații integrale liniare — formulele Kramers-

[1] Nivelele de energie exacte ale sistemului de particule în interacție pot fi degenerate numai după direcția momentului cinetic total al sistemului. Această sursă de degenerare poate fi exclusă presupunînd corpul închis într-un vas cu pereți ficși. După aceasta, nivelele de energie ale corpului vor fi nedegenerate și, de aceea, funcțiile de unde exacte corespunzătoare pot fi alese reale.

Kronig. De aceea, din simetria lui α'_{ik} rezultă simetria lui α''_{ik} și, prin urmare, a întregii mărimi α_{ik}. În acest fel, ajungem la rezultatul final

$$\alpha_{ik}(\omega)=\alpha_{ki}(\omega). \tag{125.13}$$

Forma acestor relații se modifică dacă corpul se află într-un cîmp magnetic extern $\mathbf{H}$. Funcțiile de undă ale sistemului în cîmp magnetic nu sînt reale și au proprietatea $\psi^*(\mathbf{H})=\psi(-\mathbf{H})$. Corespunzător cu aceasta, pentru elementele de matrice ale mărimii x avem

$$x_{nm}(\mathbf{H})=x_{mn}(-\mathbf{H})$$

și expresia din partea dreaptă a relației (125.9) nu se schimbă la permutarea indicilor i și k numai dacă schimbăm simultan și semnul lui $\mathbf{H}$. Ajungem astfel la relația

$$\alpha^*_{ik}(\mathbf{H})-\alpha_{ki}(\mathbf{H})=\alpha^*_{ki}-(\mathbf{H})-\alpha_{ik}(-\mathbf{H}).$$

O altă relație este dată de formula Kramers-Kronig (123.14), conform căreia are loc o legătură de forma $\alpha_{ki}=i\hat{J}(\alpha_{ki})$, unde $\hat{J}$ este un operator liniar real. Adunînd această relație cu cea hermetic conjugată $\alpha^*_{ik}=-i\hat{J}(\alpha^*_{ik})$, obținem

$$\alpha^*_{ik}+\alpha_{ki}=-i\hat{J}(\alpha^*_{ik}-\alpha_{ki})$$

(toate mărimile α_{ik} în acest caz se consideră la aceeași valoare a lui $\mathbf{H}$). De aici se vede că dacă diferența $\alpha^*_{ik}-\alpha_{ki}$ are o anumită proprietate de simetrie, atunci aceeași proprietate de simetrie o va avea și suma $\alpha^*_{ik}+\alpha_{ki}$ și deci mărimile α_{ik} vor avea și ele aceeași simetrie. În acest fel,

$$\alpha_{ik}(\omega;\mathbf{H})=\alpha_{ki}(\omega;-\mathbf{H}). \tag{125.14}$$

În sfîrșit, să considerăm că printre mărimile x sînt unele care își schimbă semnul la inversarea timpului. Operatorul corespunzător acestor mărimi este pur imaginar și, de aceea, $x_{nm}=x^*_{mn}=-x_{mn}$. Dacă ambele mărimi x_i, x_k sînt de același tip, atunci întreaga deducere, cît și rezultatul (125.13) rămîn neschimbate. Dacă, însă, numai una din cele două mărimi își schimbă semnul la inversarea timpului, atunci la permutarea indicilor i și k partea dreaptă a egalității (125.9) își schimbă semnul. Corespunzător cu aceasta, în locul relației (125.13) obținem

$$\alpha_{ik}(\omega)=-\alpha_{ki}(\omega) \tag{125.15}$$

sau pentru corpul în cîmp magnetic

$$\alpha_{ik}(\omega;\mathbf{H})=-\alpha_{ki}(\omega;-\mathbf{H}). \tag{125.16}$$

Se înțelege că toate aceste relații se pot obține și din formula (125.10) ca urmare a simetriei temporale a fluctuațiilor. Astfel, dacă două mărimi x_i și x_k se comportă la fel față de inversia temporală, atunci pe baza simetriei respective mărimea $(x_ix_k)_\omega$ este reală și simetrică în raport cu indicii i, k (v. § 122). Atunci și partea dreaptă a formulei (125.10) trebuie să fie simetrică în raport cu aceiași indici și ajungem din nou la rezultatul (125.13). Această deducere a proprietăților de simetrie ale susceptibilităților generalizate este analogă cu deducerea principiului de simetrie a coeficienților cinetici din

§ 120; vom vedea mai departe că formulele (125.13—16) pot fi privite ca o generalizare a acestui principiu.

Legătura susceptibilității generalizate cu coeficienții cinetici se poate explicita din comparația teoremei de fluctuație-disipare cu teoria fluctuațiilor cvasistaționare a mai multor mărimi. Să scriem formulele corespunzătoare (fără a repeta însă toate considerațiile făcute la sfîrșitul paragrafului precedent) în cazul unei singure mărimi.

Valorile susceptibilității statice sînt legate de coeficienții dezvoltării entropiei β_{ik} prin egalitățile

$$T\alpha_{ik}(0)=\beta_{ik}^{-1}.$$

De aceea, deplasarea stării de echilibru sub acțiunea sistemului de forțe statice f_k se determină prin valorile

$$\overline{x}_i=\alpha_{ik}(0)f_k=\beta_{ik}^{-1}f_k/T, \quad \overline{X}_i=\beta_{ik}\overline{x}_k=f_i/T.$$

Ecuațiile macroscopice de mișcare ale sistemului la neechilibru, aflat sub acțiunea forțelor cvasistatice $f_k(t)$, se poate scrie sub forma

$$\dot{x}_i=-\gamma_{ik}\left(X_k-\frac{f_k}{T}\right), \tag{125.17}$$

care se deosebește de (120.5) prin înlocuirea lui X_k cu X_k-f_k/T.

Înlocuind în (125.17), $x_i(t)$ și $f_i(t)$ sub forma funcțiilor periodice (125.6—7) (X_k fiind scris sub forma combinației liniare $X_k=\beta_{kl}x_l$), obținem

$$-i\omega\alpha_{im}f_{0m}=-\gamma_{ik}\beta_{kl}\alpha_{lm}f_{0m}+\frac{1}{T}\gamma_{im}f_{0m}$$

de unde, avînd în vedere că f_{0m} este arbitrar, rezultă relația între coeficienți

$$-i\omega\alpha_{im}+\gamma_{ik}\beta_{kl}\alpha_{lm}=\frac{1}{T}\gamma_{im}$$

sau

$$\alpha_{ik}=\frac{1}{T}(\beta_{ik}-i\omega\gamma_{ik}^{-1})^{-1}. \tag{125.18}$$

Aceasta este relația care exprimă legătura dintre α_{ik} și coeficienții cinetici γ_{ik}.

Prin definiție, mărimile β_{ik} sînt simetrice în raport cu indicii respectivi (ca fiind derivatele $-\partial^2 S/\partial x_i\partial x_k$). De aceea, din simetria coeficienților α_{ik} rezultă aceeași simetrie pentru γ_{ik}, adică principiul de simetrie al coeficienților cinetici.

Privind f_k din ecuațiile (125.17) ca forțe aleatoare, obținem pentru ele [prin substituirea lui (125.18) în (125.12)]

$$(f_if_k)_\omega=\frac{1}{2}\hbar\omega T(\gamma_{ik}^{-1}+\gamma_{ki}^{-1})\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T}.$$

Dacă, însă, definim forțele aleatoare y_i așa cum s-a făcut în (122.20), atunci $y_i=\gamma_{ik}f_k/T$; pentru distribuția lor spectrală avem

$$(y_iy_k)_\omega=(\gamma_{ik}+\gamma_{ki})\frac{\hbar\omega}{2T}\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T}. \tag{125.16}$$

Această expresie se deosebește de (122.21) prin același factor (124.19) care devine unu în limita clasică.

§ 126. Expresia operatorială a susceptibilității generalizate

Teorema de fluctuație-disipare poate fi privită și dintr-un alt punct de vedere, citind egalitatea (124.9) de la dreapta la stînga și scriind $(x^2)_\omega$ sub formă explicită, ca o componentă Fourier a funcției de corelație

$$\alpha''(\omega)=\frac{1}{2\hbar}\,\mathrm{th}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\int_{-\infty}^{\infty}e^{i\omega t}\,\langle\hat{x}(0)\hat{x}(t)+\hat{x}(t)\hat{x}(0)\rangle\,dt. \tag{126.1}$$

Sub această formă, formula ne dă posibilitatea principială de calcul al funcției $\alpha''(\omega)$ din proprietățile microscopice ale sistemului. Totuși, un neajuns al acestei formule constă în aceea că ea ne dă numai partea imaginară și nu întreaga funcție $\alpha(\omega)$. Se poate obține o formulă analogă care înlătură însă acest neajuns. În acest scop efectuăm calculul cuantic direct al valorii medii $\bar{x}$ în sistemul perturbat [cu operatorul de perturbație (124.5)][1].

Fie $\Psi_n^{(0)}$ funcțiile de undă ale sistemului neperturbat. Urmînd metoda generală (v. vol. III, § 40), căutăm funcțiile de undă ale sistemului perturbat, în primă aproximație sub forma

$$\Psi_n=\Psi_n^{(0)}+\sum_m a_{mn}\Psi_m^{(0)} \tag{126.2}$$

unde coeficienții a_{mn} satisfac ecuația

$$i\hbar\frac{da_{mn}}{dt}=V_{mn}e^{i\omega_{mn}t}=-\frac{1}{2}\,x_{mn}e^{i\omega_{mn}t}\,(f_0e^{-i\omega t}+f_0^*e^{i\omega t}).$$

Pentru rezolvarea acestei ecuații trebuie să considerăm că perturbația se aplică „adiabatic" de la momentul $t=-\infty$ la momentul t (v. vol. III, § 43); aceasta înseamnă că în factorii $e^{\pm i\omega t}$ trebuie să înlocuim $\omega\to\omega\mp i0$ (unde simbolul $i0$ înseamnă $i\delta$ pentru $\delta\to+0$). Atunci

$$a_{mn}=\frac{1}{2\hbar}\,x_{mn}e^{i\omega_{mn}t}\left[\frac{f_0e^{-i\omega t}}{\omega_{mn}-\omega-i0}+\frac{f_0^*e^{i\omega t}}{\omega_{mn}+\omega-i0}\right]. \tag{126.3}$$

Cu ajutorul funcției Ψ_n, obținută în acest mod, calculăm valoarea medie a mărimii $\bar{x}$, ca elementul de matrice diagonal al operatorului corespunzător $\hat{x}$. În aceeași aproximație avem

$$\bar{x}=\int\Psi_n^*\hat{x}\Psi_n\,dq=\sum_m(a_{mn}x_{nm}e^{i\omega_{nm}t}+a_{mn}^*x_{mn}e^{i\omega_{mn}t})=\frac{1}{2\hbar}\sum_m x_{mn}x_{nm}\left[\frac{1}{\omega_{mn}-\omega-i0}+\right.$$
$$\left.+\frac{1}{\omega_{mn}+\omega+i0}\right]f_0e^{-i\omega t}+\text{h.c.}$$

Comparînd acest rezultat cu definiția (123.9) găsim

$$\alpha(\omega)=\frac{1}{\hbar}\sum_m|x_{mn}|^2\left[\frac{1}{\omega_{mn}-\omega-i0}+\frac{1}{\omega_{mn}+\omega+i0}\right]. \tag{126.4}$$

[1] Această cale este mai directă decît folosirea relației Kramers-Kronig pentru determinarea lui $\alpha'(\omega)$ [și apoi a întregii funcții $\alpha(\omega)$] din $\alpha''(\omega)$.

Partea reală și imaginară a acestei expresii se separă cu ajutorul formulei

$$\frac{1}{x \mp i0} = P\frac{1}{x} \pm i\pi\delta(x) \tag{126.5}$$

[v. vol. III, (43.10)]. Pentru $\alpha''(\omega)$ se înțelege că regăsim rezultatul inițial (124.8).

Se vede ușor că expresia (126.4) reprezintă transformata Fourier a funcției

$$\alpha(t) = \begin{cases} \frac{i}{\hbar}\langle \hat{x}(t)\hat{x}(0) - \hat{x}(0)\hat{x}(t)\rangle, & t>0 \\ 0, & t<0 \end{cases} \tag{126.6}$$

[ca și în cazul funcției de corelație, această valoare medie depinde, se înțelege, numai de diferența celor două momente de timp, la care se calculează operatorul $\hat{x}(t)$]. Într-adevăr, calculînd funcția (126.6) ca elementul de matrice diagonal în raport cu cea de-a n-a stare staționară a sistemului (neperturbat), avem la $t>0$.

$$\alpha(t) = \frac{i}{\hbar}\sum_m [x_{nm}(t)x_{mn}(0) - x_{nm}(0)x_{mn}(t) = \frac{i}{\hbar}\sum_m |x_{nm}|^2[e^{i\omega_{nm}t} - e^{i\omega_{mn}t}]$$

unde trecerea la elementele de matrice independente de timp se face după regula obișnuită

$$x_{nm}(t) = x_{nm}e^{i\omega_{nm}t}.$$

Deoarece funcția $\alpha(t)$ este diferită de zero numai pentru $t>0$, transformata ei Fourier se calculează după formula[1]

$$\int_0^\infty e^{i\omega t}\,dt = \frac{i}{\omega + i0} \tag{126.7}$$

și coincide cu (126.4).

În acest fel, ajungem în sfîrșit la următorul rezultat

$$\alpha(\omega) = \frac{i}{\hbar}\int_0^\infty e^{i\omega t}\langle \hat{x}(t)\hat{x}(0) - \hat{x}(0)\hat{x}(t)\rangle\,dt. \tag{126.8}$$

(*R. Kubo*, 1956). Fiind adevărată la mediere pe orice stare cuantică staționară a sistemului, această formulă rămîne neschimbată și după medierea pe distribuția Gibbs.

Pentru susceptibilitățile generalizate $\alpha_{ik}(\omega)$, care determină răspunsul sistemului la perturbație și care se referă la mai multe mărimi x_i, formula analogă se scrie

$$\alpha_{ik}(\omega) = \frac{i}{\hbar}\int_0^\infty e^{i\omega t}\langle x_i(t)x_k(0) - x_k(0)x_i(t)\rangle\,dt. \tag{126.9}$$

---

[1] Integrala se calculează prin deformarea conturului de integrare (în planul variabilei complexe t) în semiplanul superior sau inferior în funcție de semnul lui ω, adică prin schimbarea $t \to t(1+i\delta \operatorname{sign}\omega)$, după care facem $\delta \to +0$.

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Problemă

Să se determine comportarea asimptotică a lui $\alpha(\omega)$ pentru $\omega\to\infty$ [presupunînd că $\alpha(\infty)=0$].

Soluție. Pentru $\omega\to\infty$ în (126.8) sînt importante numai valorile mici ale lui t. Punînd $\hat{x}(t)\approx\hat{x}(0)+t\dot{\hat{x}}(0)$, găsim

$$\alpha(\omega)\approx\frac{i}{\hbar}\langle\dot{\hat{x}}\hat{x}-\hat{x}\dot{\hat{x}}\rangle\int_0^\infty te^{i\omega t}\,dt$$

(argumentul $t=0$ în operatori a fost omis). Integrala se calculează prin derivarea relației (126.7) după ω și ne dă

$$\alpha(\omega)\approx-\frac{i}{\hbar\omega^2}\langle\dot{\hat{x}}\hat{x}-\hat{x}\dot{\hat{x}}\rangle; \qquad (1)$$

această formulă este adevărată dacă valoarea medie a comutatorului este diferită de zero.

Fiind o funcție pară de ω, expresia (1) este reală, astfel că ea este și asimptotica lui $\alpha'(\omega)$. Pe de altă parte, din (123.15) avem pentru $\omega\to\infty$

$$\alpha'(\omega)\approx-\frac{2}{\pi\omega^2}\int_0^\infty\xi\alpha''(\xi)\,d\xi$$

(aici s-a luat în considerație faptul că $\alpha''(\xi)$ este o funcție impară). Comparînd această expresie cu (1), găsim următoarea „regulă de sumă" pentru $\alpha''(\omega)$

$$\int_0^\infty\omega\alpha''(\omega)\,d\omega=\frac{i\pi}{2\hbar}\langle\dot{\hat{x}}\hat{x}-\hat{x}\dot{\hat{x}}\rangle. \qquad (2)$$

§ 127. Fluctuațiile curburii moleculelor lungi

În moleculele obișnuite puternica interacție a atomilor face ca mișcarea termică internă să ducă numai la mici oscilații ale acestora în jurul pozițiilor lor de echilibru, nemodificînd practic forma moleculei.

Cu totul alt caracter are comportarea moleculelor care au forma unor lanțuri atomice lungi (de exemplu, lanțurile lungi polimerice de carbon). Lungimea mare a moleculei și, de asemenea, intensitatea relativ slabă a forțelor, care tind să mențină forma liniară de echilibru a moleculei, conduc la aceea că fluctuațiile curburii moleculei pot deveni foarte importante, ducînd chiar la răsucirea moleculei. Lungimea mare a moleculei permite să o examinăm ca pe un sistem macroscopic liniar și să aplicăm metode statistice pentru calculul valorilor medii ale mărimilor ce caracterizează curbura (*S. E. Bresler, Ia. I. Frenkel*, 1939)[1].

Vom examina molecule care, de-a lungul lanțului, au o structură omogenă. Interesîndu-ne numai forma lor, putem considera molecula ca pe un fir continuu și omogen. Forma acestui fir este determinată dînd, în fiecare punct al său, vectorul curburii ρ, îndreptat de-a lungul normalei principale la curbă și egal ca mărime cu inversul razei de curbură.

[1] În această teorie molecula este privită ca un sistem izolat, fără a lua în considerație interacția acesteia cu restul moleculelor. În starea condensată acestea pot influența în mod esențial forma moleculei. Deși aplicabilitatea rezultatelor obținute la sisteme reale este astfel limitată, deducerea lor prezintă un interes metodic deosebit.

Torsionarea moleculei este, în general, slabă, în sensul că curbura ei în fiecare punct este mică (avînd în vedere lungimea mare a moleculei, se înțelege că punctele depărtate ale lanțului molecular pot avea deplasări relative importante). Pentru valori mici ale vectorului ρ, energia liberă a moleculei torsionate (raportată la unitatea de lungime) poate fi dezvoltată după puterile componentelor acestui vector. Deoarece energia liberă este minimă în poziție de echilibru (forma liniară are $\rho=0$ în toate punctele sale), termenii liniari din această dezvoltare lipsesc și obținem

$$F=F_0+\frac{1}{2}\sum_{i,k}a_{ik}\rho_i\rho_k \qquad (127.1)$$

unde valoarea coeficienților a_{ik} reprezintă proprietățile caracteristice ale moleculei liniare (rezistența acesteia la îndoire) și, avînd în vedere omogenitatea acesteia, ei sînt constanți pe întreaga lungime a moleculei.

Vectorul ρ este situat după normală (la linia moleculei în punctul dat) și are, în planul normalei, două componente independente. Corespunzător cu aceasta, constantele a_{ik} formează un tensor simetric bidimensional de ordinul doi în acest plan. Reducîndu-l la axele principale și notînd cu a_1 și a_2 valorile sale proprii (firul sub forma căruia reprezentăm molecula nu trebuie să fie neapărat axial-simetric; din acest motiv, a_1 și a_2 nu trebuie să fie egale). Ca urmare, expresia (127.1) capătă forma

$$F=F_0+\frac{1}{2}(a_1\rho_1^2+a_2\rho_2^2)$$

unde ρ_1 și ρ_2 sînt componentele lui ρ după direcțiile axelor principale corespunzătoare.

În sfîrșit, integrînd pe toată lungimea moleculei, găsim pentru variația energiei libere totale, datorită curbării moleculei, expresia

$$\Delta F_t=\frac{1}{2}\int(a_1\rho_1^2+a_2\rho_2^2)\,dl$$

(l fiind coordonata de-a lungul moleculei). Evident, mărimile a_1 și a_2 sînt neapărat pozitive.

Fie $\mathbf{t}_a$ și $\mathbf{t}_b$ vectorii unitari ai tangentei la fir în două puncte ale sale (punctele a și b), care se află la constanța l. Notăm cu $\theta=\theta(l)$ unghiul dintre aceste două tangente, adică

$$\mathbf{t}_a\mathbf{t}_b=\cos\theta.$$

Să examinăm mai întîi cazul unei curbări atît de slabe încît unghiul θ este mic chiar pentru punctele depărtate. Să ducem două plane care trec prin vectorul $\mathbf{t}_a$ și prin cele două axe principale ale tensorului a_{ik} în planul normal (în punctul a). Pentru valori mici ale lui θ, pătratul unghiul θ^2 se poate scrie sub forma

$$\theta^2=\theta_1^2+\theta_2^2 \qquad (127.3)$$

unde θ_1 și θ_2 sînt unghiurile de rotație ale vectorului $\mathbf{t}_b$ în raport cu $\mathbf{t}_a$ în cele două plane indicate. Componentele vectorului curburii sînt legate de funcțiile $\theta_1(l)$ și $\theta_2(l)$ prin relațiile

$$\rho_1=\frac{d\theta_1(l)}{dl},\qquad \rho_2=\frac{d\theta_2(l)}{dl}$$

și variația energiei libere la curbarea moleculei capătă forma

$$\Delta F_t = \frac{1}{2}\int\left[a_1\left(\frac{d\theta_1}{dl}\right)^2 + a_2\left(\frac{d\theta_2}{dl}\right)^2\right]dl. \qquad (127.4)$$

Pentru calculul probabilității fluctuațiilor cu valori date $\theta_1(l)=\theta_1$ și $\theta_2(l)=\theta_2$ la o anumită valoarea determinată a lui l, trebuie să examinăm echilibrul cel mai complet posibil pentru aceste valori ale lui θ_1 și θ_2 (v. nota de la pag. 305). Cu alte cuvinte, trebuie să determinăm cea mai mică valoare posibilă a energiei libere pentru valori θ_1 și θ_2 date. Dar integrala de forma

$$\int_0^l \left(\frac{d\theta_1}{dl}\right)^2 dl$$

pentru valori date ale funcției $\theta_1(l)$ la ambele limite $[\theta_1(0)=0,\ \theta_1(l)=\theta_1]$ are valoarea minimă dacă $\theta_1(l)$ este o funcție liniară. De aceea

$$\Delta F_t = \frac{a_1\theta_1^2}{2l} + \frac{a_2\theta_2^2}{2l}$$

și deoarece probabilitatea fluctuațiilor este

$$w \sim \exp\left(-\frac{\Delta F_t}{T}\right)$$

[v. (116.7)], pentru media pătratelor ambelor unghiuri obținem

$$\langle\theta_1^2\rangle = \frac{lT}{a_1}, \qquad \langle\theta_2^2\rangle = \frac{lT}{a_2}.$$

Media pătratului unghiului $\theta(l)$ care ne interesează este egală cu

$$\langle\theta^2\rangle = lT\left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2}\right). \qquad (127.5)$$

Așa cum era de așteptat, în această aproximație media respectivă este proporțională cu lungimea moleculei între punctele date.

Trecerea la curburi cu valori mari ale unghiului $\theta(l)$ se poate face în felul următor. Unghiurile între trei tangente t_a, t_b, t_c în trei puncte (a, b, c) ale firului sînt legate între ele prin relația trigonometrică

$$\cos\theta_{ac} = \cos\theta_{ab}\cos\theta_{bc} - \sin\theta_{ab}\sin\theta_{bc}\cos\varphi$$

unde φ este unghiul între planele (t_a, t_b) și (t_b, t_c). Mediind această relație și avînd în vedere că fluctuațiile de curbură ale diferitelor segmente ab și bc ale moleculei (la o valoare dată a tangentei t_b în punctul de la mijloc) în aproximația considerată sînt statistic independente, obținem

$$\langle\cos\theta_{ac}\rangle = \langle\cos\theta_{ab}\cos\theta_{bc}\rangle = \langle\cos\theta_{ab}\rangle\langle\cos\theta_{bc}\rangle$$

(termenul cu $\cos\varphi$ la mediere în general dispare).

Această relație arată că valoarea medie $\langle\cos\theta(l)\rangle$ trebuie să fie o funcție multiplicativă de lungimea l a segmentului de moleculă între punctele date. Pe de altă parte, pentru valori mici ale lui $\theta(l)$ trebuie să avem, conform cu (127.5)

$$\langle\cos\theta(l)\rangle \approx 1 - \frac{\langle\theta^2\rangle}{2} = 1 - \frac{lT}{a}$$

unde am introdus notația

$$\frac{2}{a}=\frac{1}{a_1}+\frac{1}{a_2}.$$

Funcția care satisface aceste două cerințe, este

$$\langle\cos\theta\rangle=\exp\left(-l\frac{T}{a}\right). \tag{127.6}$$

Aceasta este formula căutată. Observăm că la valori mari ale lui l, valoarea medie $\langle\cos\theta\rangle\approx 0$, ceea ce corespunde independenței statistice a direcțiilor segmentelor moleculei suficient de depărtate.

Cu ajutorul formulei (127.6) este ușor să calculăm media pătratului distanței R (considerat pe dreaptă) între cele două capete ale moleculei. Dacă $\mathbf{t}(l)$ este vectorul unitar al tangentei într-un punct arbitrar al moleculei, atunci raza vectoare între capetele ei este

$$\mathbf{R}=\int_0^L \mathbf{t}(l)\,dl$$

(L fiind lungimea totală a moleculei). Scriind pătratul integralei sub forma unei integrale duble și mediind, obținem

$$\langle R^2\rangle=\int_0^L\int_0^L \mathbf{t}(l_1)\mathbf{t}(l_2)\,dl_1\,dl_2=\int_0^L\int_0^L \exp\left(-\frac{T}{a}|l_1-l_2|\right)dl_1\,dl_2.$$

Calculul integralei duce la formula finală

$$\langle R^2\rangle=2\left(\frac{a}{T}\right)^2\left(\frac{LT}{a}-1+e^{-LT/a}\right). \tag{127.7}$$

În cazul temperaturilor joase ($LT\ll a$) această formulă dă

$$\langle R^2\rangle=L^2\left(1-\frac{LT}{3a}\right); \tag{127.8}$$

pentru $T\to 0$ media pătratului $\langle R^2\rangle$ tinde, așa cum este natural, către pătratul lungimii totale a moleculei L^2. Dacă, însă, $LT\gg a$ (temperaturi înalte sau lungimi suficient de mari), atunci

$$\langle R^2\rangle=\frac{2La}{T}. \tag{127.9}$$

Astfel, $\langle R^2\rangle$ este proporțional cu lungimea moleculei și raportul $\langle R^2\rangle/L^2$ tinde către zero cînd L devine foarte mare.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL XIII

SIMETRIA CRISTALELOR

§ 128. Elementele de simetrie ale rețelei cristaline

Cea mai răspîndită proprietate de simetrie a corpurilor macroscopice este simetria cu privire la așezarea particulelor în corp.

Atomii și moleculele, care se mișcă tot timpul, nu ocupă poziții perfect determinate în corp și pentru o descriere statistică riguroasă a așezării lor în spațiu trebuie să introducem *funcția de densitate* $\rho(x, y, z)$, care determină probabilitățile diferitelor poziții ale particulelor în elementul de volum dV. Proprietățile de simetrie ale configurației particulelor sînt determinate de transformările de coordonate (translații, rotații, reflexii), care lasă invariantă funcția $\rho(x, y, z)$. Șirul tuturor acestor *transformări de simetrie* ale unui corp dat formează *grupul* său *de simetrie.*

Dacă corpul este format din atomi diferiți, atunci ρ trebuie să fie determinată separat pentru fiecare tip de atomi; acest fapt, totuși, nu are nici o importanță, deoarece pentru un corp real toate aceste funcții vor avea în realitate simetrii identice. Același rol îl poate juca și funcția ρ, definită ca densitatea electronică totală, creată de toți atomii corpului în fiecare punct[1].

Simetria cea mai înaltă o au corpurile izotrope, adică corpurile ale căror proprietăți sînt aceleași în toate direcțiile; acestea includ gazele și lichidele (și corpurile solide amorfe). Este evident că pentru fiecare particulă a unui astfel de corp toate pozițiile în spațiu trebuie să fie egal de probabile, adică trebuie să avem $\rho = \text{const}$.

Din contră, în *solidele cristaline anizotrope* funcția de densitate nu se reduce la o constantă. În acest caz ea devine o funcție triplu periodică (cu perioade egale cu cele ale rețelei cristaline) și are maxime ascuțite în punctele corespunzînd nodurilor rețelei cristaline. Pe lîngă simetria de translație [adică a funcției $\rho(x, y, z)$], rețeaua are de asemenea simetrii cu privire la diversele rotații și reflexii. Punctele rețelei care pot fi interschimbate, printr-o anumită operație de simetrie, se numesc *echivalente.*

---

[1] Electronii care se mișcă pot da nu numai densitatea medie de sarcină ($e\rho$), ci și media densității de curent $j(x, y, z)$. Corpurile cu curenți diferiți de zero sînt cele care au „structură magnetică" și simetria funcției vectoriale $j(x, y, z)$ determină simetria acestei structuri. Ea este examinată în alt volum al acestui tratat (VIII).

În studiul simetriei rețelei cristaline trebuie să începem cu clasificarea elementelor din care se compune această simetrie.

Simetria de bază a unei rețele cristaline este periodicitatea sa spațială, adică proprietățile sale de invarianță față de deplasările paralele (sau, cum li se mai spune, *translații*) cu distanțe determinate și în direcții determinate[1]; despre simetria de translație se va discuta mai amănunțit în paragraful următor.

Alături de simetria de translație, rețeaua poate avea de asemenea și simetrii în raport cu diferitele rotații și reflexii, elementele de simetrie corespunzătoare (*axe* și *plane de simetrie*, *axe de rotație-reflexie*) sînt aceleași ca și pentru simetria corpurilor de dimensiuni finite (v. vol. III, § 91).

În plus, o rețea cristalină poate avea și elemente de simetrie de un tip special, reprezentînd combinații ale translațiilor cu rotațiile și reflexiile.

Să considerăm mai întîi combinația translațiilor cu o axă de simetrie. Combinarea unei axe de simetrie cu o deplasare paralelă perpendiculară pe axă nu duce la un nou element de simetrie. Este ușor de văzut că rotația cu un anumit unghi cu o deplasare ulterioară, perpendiculară pe axă, este echivalentă cu o simplă rotație de același unghi în jurul altei axe paralele cu prima. Însă, combinarea rotației în jurul unei axe cu o deplasare paralelă de-a lungul aceleași axe duce la un nou tip de element de simetrie — *axe elicoidale*. Rețeaua are o axă elicoidală de ordinul n dacă coincide cu ea însăși după o rotație de unghi $2\pi/n$ și o translație simultană de-a lungul aceleași axe cu o anumită distanță d.

Efectuînd de n ori rotația cu translație în jurul unei axe elicoidale de ordinul n, aceasta va duce la deplasarea rețelei cu o distanță egală cu nd. Astfel, în prezența unei axe elicoidale rețeaua trebuie, în orice caz, să aibă și o periodicitate simplă după această axă, de perioadă inferioară sau egală cu nd. Aceasta înseamnă că axa elicoidală de ordinul n nu poate fi legată decît de o translație cu distanța

$$d=\frac{p}{n}a \qquad (p=1, 2, \ldots, n-1)$$

unde a este perioada cea mai mică a rețelei în direcția axei. Astfel, o axă elicoidală de ordinul doi nu poate fi decît de un singur tip — cu translație egală cu o semiperioadă; axele elicoidale de ordinul 3 pot fi legate de translații de 1/3 și 2/3 din perioadă etc.

În mod analog se poate combina o translație cu un plan de simetrie. O reflexie în plan însoțită de o translație perpendiculară pe plan nu conduce la un nou element de simetrie, căci o astfel de transformare — cum se vede ușor — echivalează cu o reflexie simplă într-un alt plan paralel cu primul. Combinarea unei reflexii cu o translație după o direcție din planul de reflexie ne dă un nou element de simetrie, pe care îl vom numi *plan de alunecare*. Rețeaua are un plan de alunecare dacă coincide cu ea însăși după o reflexie în acest plan și o translație simultană cu o distanță d, într-o direcție determinată care se află în acest plan. O reflexie dublă în planul de alunecare conduce la o simplă translație cu o distanță $2d$. Astfel, este evident că rețeaua nu poate avea decît plane de alunecare în care valoarea translației este egală

[1] Pentru aceasta trebuie să considerăm că rețeaua cristalină este infinită și să nu luăm în considerație suprafețele cristalului.

cu $d=a/2$, unde a este lungimea celei mai mici perioade a rețelei în direcția acestei translații.

În ceea ce privește axele elicoidale, combinarea lor cu translațiile nu conduce la noi tipuri de elemente de simetrie. Într-adevăr, în acest caz orice translație se poate descompune în două părți, dintre care una este perpendiculară pe axă și cealaltă este paralelă cu axa, adică este perpendiculară pe planul de reflexie. Astfel, transformarea elicoidală cu o translație ulterioară este întotdeauna echivalentă cu o simplă transformare în jurul unei alte axe elicoidale, paralelă cu prima.

§ 129. Rețeaua Bravais

Perioadele de translație ale rețelei pot fi reprezentate prin vectori $\mathbf{a}$, îndreptați în direcția translației corespunzătoare și a căror valoare este egală cu translația. Rețeaua cristalină are o infinitate de perioade de translație. Totuși, nu toate aceste perioade sînt independente una de alta. În rețeaua cristalină se pot alege întotdeauna trei perioade de bază (corespunzător celor trei dimensiuni ale spațiului) care nu sînt coplanare. Oricare altă perioadă poate fi atunci reprezentată ca suma geometrică a trei vectori, fiecare dintre aceștia fiind un multiplu al perioadelor de bază. Dacă notăm prin $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ perioadele de bază, o perioadă arbitrară $\mathbf{a}$ va avea forma

$$\mathbf{a}=n_1\mathbf{a}_1+n_2\mathbf{a}_2+n_3\mathbf{a}_3 \qquad (129.1)$$

unde n_1, n_2, n_3 sînt numere întregi oarecare, pozitive sau negative, inclusiv zero.

Alegerea perioadelor de bază nu este unică. Din contră, aceste perioade pot fi alese într-o infinitate de moduri. Fie $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ perioadele de bază; în locul lor se pot introduce perioadele $\mathbf{a}'_1$, $\mathbf{a}'_2$, $\mathbf{a}'_3$ conform cu formulele

$$\mathbf{a}'_i=\sum_k \alpha_{ik}\mathbf{a}_k \quad (i, k=1, 2, 3) \qquad (129.2)$$

unde α_{ik} sînt numere întregi. Dacă noile perioade $\mathbf{a}'_i$ sînt de asemenea perioade de bază, vechile perioade $\mathbf{a}_i$ trebuie, în particular, să se exprime în funcție de $\mathbf{a}'_i$ sub forma unor combinații liniare cu coeficienți întregi; oricare altă perioadă a rețelei se va putea exprima în funcție de $\mathbf{a}'_i$. Cu alte cuvinte, dacă prin intermediul lui (129.2) se exprimă $\mathbf{a}_i$ în funcție de $\mathbf{a}'_i$, trebuie să obținem o formulă de tipul $\mathbf{a}_i=\Sigma\beta_{ik}\mathbf{a}'_k$, unde β_{ik} sînt din nou numere întregi. Dar, după cum se știe, determinantul $|\beta_{ik}|$ este egal cu inversul determinantului $|\alpha_{ik}|$. Cum ambii determinanți trebuie să fie întregi, rezultă că condiția necesară și suficientă pentru ca $\mathbf{a}'_i$ să fie perioade de bază poate fi scrisă sub forma egalității

$$|\alpha_{ik}|=\pm 1. \qquad (129.3)$$

Fie un nod oarecare al rețelei; pornind de la el ducem cele trei perioade de bază. Paralelipipedul construit pe acești trei vectori se numește *celulă elementară* a rețelei. Orice rețea poate fi atunci reprezentată sub forma unui ansamblu de paralelipipede asemănătoare dispuse regulat. Toate celulele elementare au evident aceleași proprietăți: ele au aceeași formă și același

volum și fiecare din ele conține un număr egal de atomi de fiecare tip, dispuși în mod identic.

În toate colțurile celulei elementare există, evident, atomi identici. Toate aceste colțuri sînt, cu alte cuvinte, noduri echivalente, fiecare dintre ele putînd coincide cu un altul după o translație cu o perioadă a rețelei. Toate aceste noduri echivalente, care pot coincide unul cu altul prin translație formează *rețeaua Bravais* a cristalului. Este evident că rețeaua Bravais nu conține toate nodurile rețelei cristaline. Mai mult, ea nu include nici toate nodurile echivalente, căci în rețea pot exista noduri echivalente care nu coincid unul cu altul decît prin transformări care conțin rotații sau reflexii.

Se poate construi rețeaua Bravais alegînd un nod oarecare al rețelei cristaline și efectuînd toate translațiile posibile. Plecînd de la alt nod (care nu intră în prima rețea Bravais), se obține o rețea Bravais deplasată în raport cu prima. Astfel, este evident că rețeaua cristalină se compune, în general, din mai multe rețele Bravais, încorporate una în alta; fiecare dintre ele corespunde la un tip și o așezare determinată a atomilor, toate aceste rețele fiind considerate ca sisteme de puncte, adică identice din punct de vedere pur geometric.

Să revenim la celulele elementare. Datorită posibilității de alegere arbitrară a perioadelor de bază, alegerea celulelor elementare nu este univocă. O celulă elementară poate fi construită pornind de la perioade de bază oarecare. Celulele astfel obținute au, evident, forme diferite; volumul lor este însă același. De acest lucru ne dăm seama cel mai simplu în felul următor. Știm că fiecare celulă elementară conține cîte un nod aparținînd fiecărei rețele Bravais pe care o putem construi în cristalul dat. Ca urmare, numărul celulelor elementare dintr-un volum dat este întotdeauna egal cu numărul atomilor de un anumit tip și o poziție dată, adică acest număr nu depinde de alegerea celulei. Astfel, volumul fiecărei celule nu depinde de alegerea acesteia și este egal cu volumul total împărțit la numărul de celule.

§ 130. Sisteme cristaline

Să ne ocupăm acum de studiul tuturor tipurilor posibile de simetrie ale rețelelor Bravais.

În prealabil vom demonstra o teoremă generală privind simetria de rotație a rețelelor cristaline. Vom găsi ce axe de simetrie poate avea o rețea. Fie A (fig. 55) unul dintre nodurile rețelei Bravais, prin care trece (perpendicular pe planul figurii) axa de simetrie. Dacă B este un alt nod, care se găsește la o perioadă de translație de A, o axă de simetrie analogă trebuie să treacă prin B.

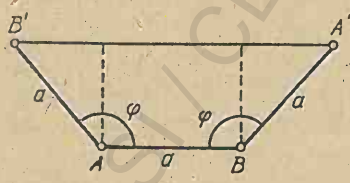


Fig. 55.

Efectuăm acum o rotație în jurul unei axe, care trece prin A, de unghi egal cu $\varphi = 2\pi/n$ (n fiind ordinul axei). Atunci punctul B împreună cu axa ce trece prin el va ocupa poziția B'. O rotație analogă în jurul lui B duce punctul A în A'. Prin ipoteză, punctele A' și B' se referă la aceeași rețea Bravais și pot coincide după translație. Deci distanța $A'B'$ trebuie să fie și ea o perioadă de translație a rețelei. Dacă a este cea mai scurtă perioadă într-o

direcție dată, distanța $A'B'$ trebuie, prin urmare, să fie egală cu ap, unde p este un număr întreg. Figura arată că aceasta conduce la ecuația următoare

$$a+2a\sin\left(\varphi-\frac{\pi}{2}\right)=a-2a\cos\varphi=ap$$

sau

$$\cos\varphi=\frac{1-p}{2}.$$

Deoarece $|\cos\varphi|\leqslant 1$, p poate fi aici egal cu 3, 2, 1, 0. Aceste valori duc respectiv la $\varphi=2\pi/n$ cu $n=2, 3, 4, 6$. Astfel, rețeaua cristalină nu poate avea decît axe de simetrie de ordinul 2, 3, 4 și 6.

Să trecem acum la studiul tipurilor de simetrie posibile ale rețelei Barvais în raport cu rotațiile și cu reflexiile. Aceste tipuri de simetrie se numesc *sisteme cristaline* sau *singonii*. Fiecare dintre ele reprezintă un ansamblu anumit de axe și plane de simetrie, adică un grup punctual.

Este ușor de văzut că fiecare nod al rețelei Bravais reprezintă centrul său de simetrie. Într-adevăr, fiecărui atom al rețelei Bravais îi corespunde un alt atom așezat pe aceeași dreaptă cu nodul dat și primul atom, în așa fel încît cei doi atomi se găsesc la distanțe egale de nod. Dacă centrul de simetrie este unicul element de simetrie (abstracție făcînd de translații) al rețelei Bravais avem:

1. Sistemul triclinic. Acest sistem este cel mai puțin simetric dintre toate și corespunde grupului punctual C_i. Nodurile rețelei Bravais triclinice sînt așezate în vîrfurile unor paralelipipede identice, ale căror muchii și unghiurile dintre ele sînt arbitrare; un astfel de paralelipiped este reprezentat pe fig. 56.

Rețelele Bravais se notează de obicei prin simboluri speciale; rețeaua sistemului triclinic se notează cu Γ_t.

2. Sistemul monoclinic este următorul după gradul de simetrie. Elementele sale de simetrie sînt o axă de simetrie de ordinul doi și un plan de simetrie perpendicular pe această axă, adică acest sistem este caracterizat prin grupul punctual C_{2h}. Aceasta este simetria unui paralelipiped drept, de bază arbitrară. Rețeaua Bravais a acestui sistem poate fi realizată în două moduri diferite. În primul caz — așa-numita rețea Bravais monoclinică simplă (Γ_m) —, nodurile sînt situate în vîrfurile paralelipipedelor drepte (în direcția b) ale căror fețe ac sînt paralelograme arbitrare (fig. 56). În al doilea caz — rețeaua cu baze centrate (Γ_m^b) —, nodurile sînt situate nu numai în vîrfuri, ci și în centrele fețelor opuse dreptunghiulare.

3. Sistemul rombic (sau ortogonal) corespunde grupului punctual D_{2h}. Aceasta este simetria unui paralelipiped dreptunghic cu lungimi arbitrare ale muchiilor. În sistemul rombic există patru tipuri de rețele Bravais. În rețeaua rombică simplă (Γ_0) nodurile sînt situate în vîrfurile paralelipipedului dreptunghic. În rețeaua cu baze centrate (Γ_0^b) nodurile se găsesc de asemenea și în centrele a două fețe opuse ale paralelipipedului. Mai departe, în rețeaua cu volum centrat (Γ_0^v) nodurile se află în vîrfurile și în centrul paralelipipedului și, în sfîrșit, în rețeaua cu fețe centrate (Γ_0^f) nodurile se află, în afară de vîrfuri, și în centrele fețelor.

4. Sistemul tetragonal (sau pătratic) corespunde grupului punctual D_{4h}; aceasta este simetria pe care o are o prismă dreaptă cu bazele pătrate. Rețelele Bravais ale acestui sistem pot fi realizate în două

moduri. Anume, există rețeaua Bravais simplă și cea cu volum centrat (notate respectiv cu Γ_q și Γ_q^v), cu nodurile situate respectiv în vîrfuri și în centrul prismei cu baze pătratice.

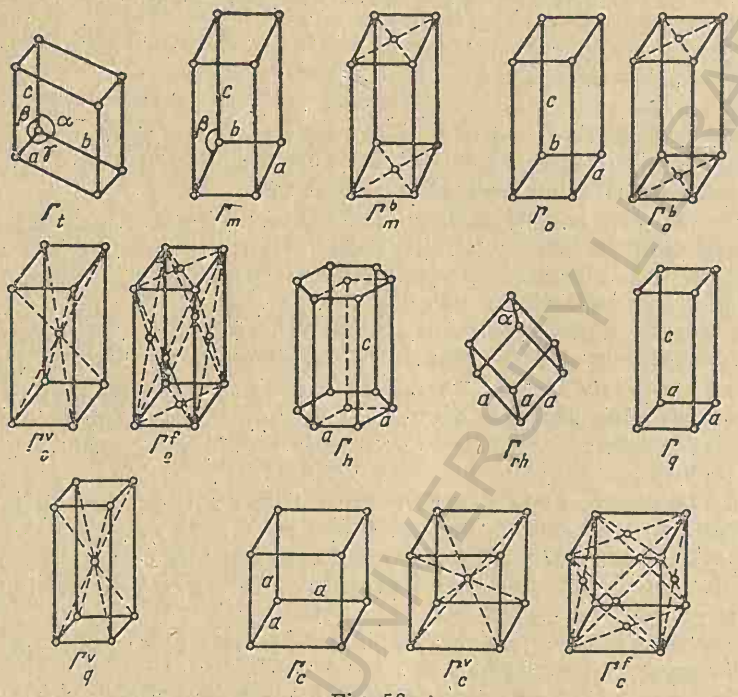


Fig. 56.

5. Sistemul romboedric (sau trigonal) corespunde grupului punctual D_{3d}; o astfel de simetrie o are un romboedru (figura care se obține prin alungirea sau comprimarea unui cub după una din diagonalele sale spațiale). Nodurile unicei rețele Bravais posibile a acestui sistem (Γ_{rh}) sînt așezate în vîrfurile romboedrului.

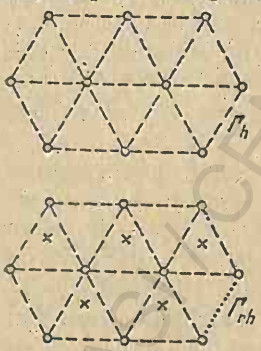


Fig. 57.

6. Sistemul hexagonal corespunde grupului punctual D_{6h}; o astfel de simetrie o are o prismă hexagonală dreaptă. Rețeaua Bravais a acestui sistem poate fi realizată numai într-un singur mod Γ_h, nodurile ei fiind situate în vîrfurile prismei hexagonale și în centrele bazelor hexagonale. Este util să menționăm deosebirea următoare între rețeaua hexagonală și rețeaua romboedrică. Atît pentru una, ca și pentru cealaltă, nodurile sînt dispuse în plane perpendiculare pe o axă de ordinul 6 (sau de ordinul 3) formînd o rețea de triunghiuri echilaterale. În rețeaua hexagonală, însă, în planele succesive (de-a lungul axei C_6) nodurile sînt dispuse unele deasupra altora (pe fig. 57 aceste plane sînt reprezentate suprapuse). În rețeaua romboedrică, însă, în fiecare plan următor nodurile sînt situate în centrele triunghiurilor formate din nodurile planului precedent (cercuri și cruciulițe în fig. 57).

7. Sistemul cubic corespunde grupului punctual O_h; aceasta este simetria cubului. La acest sistem se referă trei rețele Bravais: cubică simplă (Γ_c), cubică cu volum centrat (Γ_c^v) și cubică cu fețe centrate (Γ_c^f).

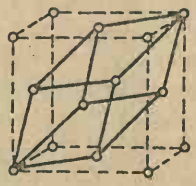
În succesiunea de sisteme triclinic, monoclinic, rombic, tetragonal și cubic fiecare are o simetrie mai mare decît precedentul. Cu alte cuvinte, fiecare dintre sistemele care urmează conține în el toate elementele de simetrie pe care le are precedentul.

Sistemul rombic are, în acest sens, o simetrie mai mare decît cel monociclic, dar în același timp este mai puțin simetric decît sistemul cubic sau hexagonal; elementele sale de simetrie sînt conținute și în unul, și în celălalt. Aceste ultime două sisteme sînt cele mai simetrice.

Este necesar să mai facem și următoarea observație. La prima privire s-ar părea că mai pot exista și alte tipuri de rețele Bravais în afară de cele 14 deja enumerate. Astfel, dacă la rețeaua tetragonală simplă adăugăm un nod în centrul bazelor pătratice opuse ale prismelor, rețeaua continuă să aibă simetria tetragonală. Este ușor de văzut că nu putem obține în acest caz o nouă rețea Bravais. Într-adevăr, unind nodurile acestei rețele în modul indicat pe fig. 58 (prin linii întrerupte), observăm că noua rețea rămîne o rețea tetragonală simplă. Este ușor de văzut că se întîmplă același lucru în toate cazurile similare.

Paralelipipedele rețelelor Bravais, reprezentate în fig. 56, au toate elementele de simetrie ale sistemului la care se referă. Nu trebuie, totuși, să uităm că în toate cazurile, cu excepția rețelelor Bravais simple, aceste paralelipipede nu sînt celule elementare: perioadele pe care sînt construite nu sînt perioade de bază. Drept perioade de bază în rețelele Bravais cu fețe centrate se pot alege vectorii duși dintr-un vîrf oarecare al paralelipipedului în centrul fețelor; în rețelele cu volum centrat — din vîrfuri în centrele paralelipipedelor etc. În figura 59 sînt reprezentate celulele elementare pentru rețelele cubice Γ_c^f și Γ_c^v; aceste celule sînt romboedre și nu au în nici un fel simetria sistemului cubic. Evident că volumul v_f al paralelipipedului Bravais cu fețe centrate este de patru ori mai mare decît volumul celulei elementare: $v_f = 4v$; volumele paralelipipedului cu volum centrat și ale celui cu baze centrate sînt egale cu de două ori volumul celulei elementare: $v_v = 2v$, $v_b = 2v$.

Fig. 58.



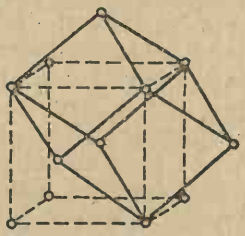


Fig. 59.

Pentru a determina complet rețeaua Bravais triclinică este necesar să se dea șase mărimi: lungimile muchiilor paralelipipedului și unghiurile dintre ele; în sistemul monoclinic sînt suficiente patru mărimi, deoarece două din unghiurile dintre muchii sînt întotdeauna drepte etc. În mod analog se găsește

ușor că rețelele Bravais ale diferitelor sisteme se determină prin numărul următor de mărimi (lungimile muchiilor paralelipipedelor sau unghiurile dintre ele):

Triclinic	6	Romboedric	2
Monoclinic	4	Hexagonal	2
Rombic	3	Cubic	1
Tetragonal	2		

§ 131. Clase cristaline

Într-o serie de fenomene, care pot fi numite macroscopice, cristalul se comportă ca un corp continuu și omogen. Proprietățile macroscopice ale cristalelor depind numai de direcțiile din cristal. Astfel, proprietățile trecerii luminii printr-un cristal nu depind decît de direcția razei de lumină; dilatarea termică a cristalului are loc, în general, în mod diferit după direcțiile din cristal; în sfîrșit, deformările elastice ale cristalului sub influența unei forțe externe sînt, de asemenea, diferite după diferite direcții.

Pe de altă parte, simetria cristalelor conduce la faptul că anumite direcții într-un cristal sînt echivalente. În aceste direcții echivalente toate proprietățile macroscopice ale cristalului vor fi identice. Se poate deci spune că proprietățile macroscopice sînt determinate de direcțiile de simetrie din cristal. Dacă, de exemplu, cristalul are un centru de simetrie, atunci oricărei direcții din el îi va corespunde o direcție inversă echivalentă cu ea.

În general, simetria de translație nu duce la echivalența direcțiilor, translația neschimbînd o astfel de direcție. Din această cauză, pentru simetria direcțiilor diferența între axele elicoidale și axele simple de simetrie sau între planele simple de simetrie și planele de alunecare este fără importanță.

Astfel, simetria direcțiilor, deci și proprietățile macroscopice ale cristalului, se determină prin ansamblul axelor și planelor sale de simetrie, axele elicoidale și planele de alunecare trebuind să fie considerate ca axe și plane simple. Ansamblul acestor elemente de simetrie formează *clasele cristaline*.

Știm deja că un cristal real poate fi considerat ca un ansamblu de mai multe rețele Bravais de același tip, încorporate unele în altele. Ca urmare a unei astfel de superpoziții de rețele Bravais, simetria unui cristal real se deosebește în general de simetria rețelelor Bravais corespunzătoare.

În particular, totalitatea elementelor de simetrie ale clasei unui cristal dat poate diferi de cele ale sistemului considerat. Este evident că adăugarea a noi noduri la o rețea Bravais poate duce numai la dispariția unor anumite axe de simetrie, dar nu și la apariția altora noi. Astfel, clasa cristalină conține mai puține, sau cel mult tot atîtea, elemente de simetrie ca și sistemul căruia îi corespunde, adică ansamblul axelor și planelor de simetrie ale rețelei Bravais a cristalului dat.

Din cele spuse rezultă și metoda de obținere a tuturor claselor care se referă la un sistem dat. Pentru aceasta trebuie să găsim toate grupurile punctuale care conțin toate sau numai anumite elemente de simetrie ale sistemului. Se poate întîmpla, totuși, ca un grup astfel obținut să fie format din elemente de simetrie conținute nu numai în unul, ci în mai multe sisteme. Astfel, cum am văzut în paragraful precedent, toate rețelele Bravais au un centru de si-

metrie. Astfel, grupul punctual C_i intră în toate sistemele. Cu toate acestea, distribuția claselor cristaline pe sisteme este în general univocă din punct de vedere fizic. Fiecare clasă cristalină trebuie să fie raportată la sistemul cel mai puțin simetric față de cele care o conțin. Astfel, clasa C_i trebuie să fie raportată la sistemul triclinic, care nu are nici un alt element de simetrie decît centrul de inversie. La o astfel de distribuție a claselor, un cristal avînd o anumită rețea Bravais nu se va raporta niciodată la clasa pentru realizarea căreia va fi suficientă o rețea Bravais a unui sistem inferior (cu o singură excepție — v. mai jos).

Necesitatea unei astfel de condiții este evidentă din punct de vedere fizic. Într-adevăr, este foarte improbabil din punct de vedere fizic ca atomii unui cristal aparținînd rețelei sale Bravais să fie distribuiți mai simetric decît o cere simetria cristalului. Mai mult, chiar dacă o astfel de așezare, din întîmplare, s-ar realiza, o acțiune externă oarecare chiar mică (de exemplu, o încălzire) ar fi suficientă pentru a distruge această așezare, ca nefiind legată în mod indispensabil de simetria cristalului. De exemplu, dacă un cristal se referă la o clasă pentru realizarea căreia un sistem tetragonal cu rețea Bravais cubică ar fi suficient, atunci o acțiune foarte mică ar fi capabilă să alungească sau să scurteze una din muchiile celulei cubice, transformînd această celulă în prismă dreaptă cu bază pătrată.

Din acest exemplu rezultă faptul foarte important că rețeaua Bravais a sistemului cel mai simetric poate fi transformată în rețeaua sistemului cel mai puțin simetric pe baza unei deformări oricît de mici vrem. Există totuși o excepție, un caz în care o astfel de transformare este imposibilă. Astfel, nici o deformare infinită mică nu poate transforma rețeaua Bravais hexagonală în rețeaua sistemului romboedric de simetrie inferioară; într-adevăr, din fig. 58 se vede că pentru transformarea rețelei hexagonale în romboedrică este necesar să mutăm nodurile din planele succesive cu o distanță finită — din vîrfurile în centrele triunghiurilor. Aceasta face ca toate clasele sistemului romboedric să se poată realiza atît în rețeaua hexagonală, cît și în cea romboedrică[1].

Astfel, pentru a găsi toate clasele cristaline trebuie să începem prin a căuta grupurile punctuale ale sistemului de simetrie inferioară, adică ale sistemului triclinic, trecînd apoi la sisteme cu simetrie din ce în ce mai ridicată și lăsînd la o parte grupurile punctuale, adică clasele deja raportate la sistemele inferioare. Se găsește că există în total 32 clase; dăm lista acestor clase dispuse după sisteme:

Sistemul	Clasele
Triclinic	C_1, C_i
Monoclinic	C_s, C_2, C_{2h}
Rombic	C_{2v}, D_2, D_{2h}
Tetragonal	S_4 , D_{2d}, C_4, C_{4h}, C_{4v}, D_4, D_{4h}
Romboedric	C_3, S_6, C_{3v}, D_3, D_{3d}
Hexagonal	C_{3h}, D_{3h}, C_6, C_{6h}, C_{6v}, D_6, D_{6h}
Cubic	T, T_h, T_d, O, O_h

[1] Cristalele claselor romboedrice ale rețelelor hexagonale se raportează de obicei la sistemul romboedric.

În fiecare din şirul de clase menţionate aici, ultima este cea mai simetrică şi conţine toate elementele de simetrie ale sistemului respectiv. Clasele a căror simetrie coincide cu simetria sistemului se numesc *holoedrice*. Clasele al căror număr de diverse transformări de simetrie (rotaţii şi reflexii, transformarea identică fiind şi ea inclusă) este de două sau patru ori mai mic decît al clasei holoedrice se numesc *hemi-* şi *tetartoedrice*. Astfel, în sistemul cubic clasa O_h este holoedrică, clasele O, T_h, T_d fiind hemiedrice, iar clasa T — tetartoedrică.

§ 132. Grupuri spaţiale

După studiul simetriei reţelelor Bravais şi cel al direcţiilor în cristal, se poate trece în fine la studiul simetriei reale totale a reţelelor cristaline. Spre deosebire de simetria macroscopică a cristalelor, studiată în paragraful precedent, această simetrie poate fi numită microscopică. Simetria microscopică determină proprietăţile cristalului care depind de aşezarea atomilor în reţea (de exemplu, difuzia razelor X de către cristal).

Totalitatea acestor elemente de simetrie (simetria reală) ale reţelei cristaline se numeşte *grup spaţial*. Reţeaua are întotdeauna o anumită simetrie de translaţie; ea poate avea, în plus, axe de simetrie simple şi elicoidale, axe de simetrie inverse şi plane de simetrie simple sau de alunecare. În ceea ce priveşte simetria de translaţie a reţelei, ea este complet determinată de reţeaua Bravais, deoarece — conform cu definiţia acesteia — reţeaua cristalină nu poate avea alte perioade de translaţie decît perioadele reţelei Bravais. Astfel, pentru a determina grupul spaţial al cristalului este suficient să se specifice reţeaua Bravais şi să se enumere elementele de simetrie legate de rotaţii şi de reflexii.

Trebuie, de asemenea, să se indice aşezarea planelor şi axelor de simetrie unele în raport cu altele. Nu trebuie uitat că simetria de translaţie a reţelei cristaline conduce la următoarele: dacă reţeaua are o axă sau u n plan de simetrie oarecare, există o infinitate de astfel de axe şi plane de simetrie paralele, care coincid unele cu altele ca urmare a unor translaţii egale cu perioadele de translaţie ale reţelei. În sfîrşit, în plus faţă de aceste axe (sau plane) de simetrie, separate prin perioadele reţelei, prezenţa simultană a simetriei de translaţie şi a axelor (sau planelor) de simetrie duce la apariţia altor axe (sau plane), care nu pot coincide cu axele iniţiale printr-o translaţie de perioadă oarecare. De exemplu, prezenţa unui plan de simetrie duce la apariţia nu numai a unor plane paralele cu acesta situate la distanţe egale cu o perioadă, ci şi la plane de simetrie care împart această perioadă în două. Într-adevăr, este uşor de văzut că reflexia într-un anumit plan, însoţită de o translaţie cu o anumită distanţă d într-o direcţie perpendiculară pe acest plan, este echivalentă cu o simplă reflexie într-un plan paralel cu planul iniţial şi aflat la o distanţă $d/2$ de acesta.

Toate grupurile spaţiale posibile sînt repartizate după clasele cristaline. Fiecare grup spaţial se referă la clasa la care ansamblul axelor şi planelor de simetrie este acelaşi ca şi în grupul spaţial, dacă nu distingem în acesta între axele elicoidale şi cele simple şi între planele cu alunecare şi planele simple de simetrie. Există în total 230 grupuri spaţiale[1]. Ele au fost clasificate prima

[1] Dintre acestea, 11 perechi de grupuri spaţiale se deosebesc unele de altele numai prin sensul de rotaţie în jurul axelor elicoidale.

oară de către *E. S. Fedorov* (1895). Grupurile spaţiale se repartizează după clase ca în tabelul următor (tabelul 1).

Nu vom enumera aici toate elementele de simetrie ale grupurilor spaţiale, operaţie care ar fi mult prea complicată. Această enumerare poate fi găsită în cărţile speciale de cristalografie[1].

Tabelul 1

Clasa	Nr. de grupuri	Clasa	Nr. de grupuri	Clasa	Nr. de grupuri	Clasa	Nr. de grupuri
C_1	1	S_4	2	S_6	2	C_{6v}	4
C_i	1	C_4	6	C_{3v}	6	D_6	6
C_s	4	C_{4h}	6	D_3	7	D_{6h}	4
C_2	3	D_{2d}	12	D_{3d}	6	T	5
C_{2h}	6	C_{4v}	12	C_{3h}	1	T_h	7
C_{2v}	22	D_4	10	C_6	6	T_d	6
D_2	9	D_{4h}	20	C_{6h}	2	O	8
D_{2h}	28	C_3	4	D_{3h}	4	O_h	10

Grupurile spaţiale care nu conţin axe elicoidale sau plane de alunecare se numesc *simorfice*; există în total 73 astfel de grupuri. Restul de 157 grupuri spaţiale conţin elementele de simetrie respective. Observăm că reţelele cristaline care aparţin grupurilor nesimorfice trebuie neapărat să conţină doi atomi identici în celula elementară. Într-adevăr, deoarece rotaţia în jurul axei elicoidale sau reflexia în planul de alunecare sînt legate de deplasarea cu o fracţiune din perioada fundamentală, atunci o astfel de transformare nu interverteşte unul cu altul nodurile reţelei Bravais; de aceea, reţeaua cristalină trebuie să fie construită din două reţele Bravais care se interpătrund şi în ale căror noduri se află atomi identici.

§ 133. Reţeaua reciprocă

Toate mărimile fizice ce caracterizează proprietăţile reţelei cristaline au aceeaşi periodicitate ca şi reţeaua însăşi. Aşa sînt, de exemplu, densitatea de sarcină creată de electronii atomilor din reţea, probabilitatea de localizare a unui atom într-un nod ale reţelei etc. Fie $U(\mathbf{r})$ o funcţie care descrie una, oarecare, dintre aceste proprietăţi. Periodicitatea ei se exprimă prin relaţia

$$U(\mathbf{r}+n_1\mathbf{a}_1+n_2\mathbf{a}_2+n_3\mathbf{a}_3)=U(\mathbf{r}) \qquad (133.1)$$

pentru orice n_1, n_2, n_3 întregi ($\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ fiind perioadele fundamentale ale reţelei).

Să dezvoltăm funcţia periodică $U(\mathbf{r})$ în serie Fourier triplă. Această dezvoltare se poate scrie sub forma

$$U=\sum_{\mathbf{b}} U_{\mathbf{b}} e^{i\mathbf{b}\mathbf{r}} \qquad (133.2)$$

[1] O descriere completă a grupurilor spaţiale este dată, de exemplu, în cartea lui *G. Lubarski* „Teoria grupurilor şi aplicaţiile sale în fizică“ (anexa IV), Fizmatghiz, 1958 sau în „Tabele internaţionale pentru determinarea structurii cristalelor“ (International tables for X-ray crystallography“ Kynoch Press, Birmingham 1952). În aceste tabele se pot găsi şi punctele echivalente pentru fiecare dintre grupurile spaţiale.

unde sumarea se face pe toate valorile posibile ale vectorului $\mathbf{b}$. Aceste valori posibile ale lui $\mathbf{b}$ se determină din condiția ca funcția U, reprezentată sub forma seriei (133.2), să satisfacă condiția de periodicitate (133.1). Aceasta înseamnă că toți factorii exponențiali nu trebuie să se modifice la înlocuirea lui $\mathbf{r}$ cu $\mathbf{r}+\mathbf{a}$, unde $\mathbf{a}$ este o perioadă oarecare a rețelei. Pentru aceasta este necesar ca produsul scalar $\mathbf{ab}$ să fie un multiplu întreg de 2π. Luînd pentru $\mathbf{a}$ succesiv valorile perioadelor fundamentale $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$, trebuie să avem astfel

$$\mathbf{a}_1\mathbf{b}=2\pi p_1, \quad \mathbf{a}_2\mathbf{b}=2\pi p_2, \quad \mathbf{a}_3\mathbf{b}=2\pi p_3$$

unde p_1, p_2, p_3 sînt numere întregi pozitive sau negative (inclusiv zero). Soluția acestor trei ecuații are forma

$$\mathbf{b}=p_1\mathbf{b}_1+p_2\mathbf{b}_2+p_3\mathbf{b}_3 \tag{133.3}$$

unde vectorii $\mathbf{b}_i$ se determină în funcție de $\mathbf{a}_i$ prin relațiile

$$\mathbf{b}_1=\frac{2\pi}{v}[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3], \quad \mathbf{b}_2=\frac{2\pi}{v}[\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1], \quad \mathbf{b}_3=\frac{2\pi}{v}[\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2], \quad v=\mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]. \tag{133.4}$$

În acest fel am determinat valorile posibile ale vectorului $\mathbf{b}$. Sumarea în (133.2) se extinde pe toate valorile posibile ale lui p_1, p_2, p_3.

Geometric, produsul $v=\mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]$ reprezintă volumul paralelipipedului construit pe vectorii $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ și $\mathbf{a}_3$, adică volumul celulei elementare; produsele $[\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2]$ etc. reprezintă ariile celor trei fețe ale celulei elementare. Vectorii $\mathbf{b}_i$ au, prin urmare, dimensiunea inversului unei lungimi și ca mărime sînt egali cu 2π înmulțit cu inversul lungimii muchiilor paralelipipedului construit pe vectorii $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$.

Din (133.4) se vede că între $\mathbf{b}_i$ și $\mathbf{a}_i$ are loc relația

$$\mathbf{a}_i\mathbf{b}_k=\begin{cases}0 & \text{dacă } i\neq k\\ 2\pi & \text{dacă } i=k.\end{cases} \tag{133.5}$$

Aceasta înseamnă că vectorul $\mathbf{b}_1$ este perpendicular pe vectorii $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ și analog pentru vectorii $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$.

Avînd definiți vectorii $\mathbf{b}_i$ putem construi formal o rețea cu perioadele de bază $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$. Rețeaua construită în acest fel se numește *rețea reciprocă*, iar vectorii $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$ se numesc *perioade* (fundamentale) ale rețelei reciproce[1].

Să calculăm volumul celulei elementare a rețelei reciproce. Acesta este egal cu

$$v'=\mathbf{b}_1[\mathbf{b}_2\mathbf{b}_3].$$

Înlocuind aici expresiile (133.4), găsim

$$v'=\frac{(2\pi)^3}{v^2}[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3][[\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1][\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2]]=\frac{(2\pi)^3}{v^2}([\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]\mathbf{a}_1)([\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1]\mathbf{a}_2)$$

sau în final

$$v'=\frac{(2\pi)^3}{v}. \tag{133.6}$$

Evident că celula reciprocă a rețelei Bravais triclinice este tot un paralelipiped de formă oarecare. Analog, rețelele reciproce ale rețelelor Bravais simple

[1] Definiția (133.4), folosită în literatura de fizică contemporană, se deosebește prin factorul 2π de cea folosită în cristalografie.

ale celorlalte sisteme sînt tot rețele simple ale aceluiași sistem; de exemplu, rețeaua inversă a rețelei Bravais cubice simple are tot o celulă cubică simplă. Mai departe, ne putem convinge ușor, pe baza unei construcții simple, că rețeaua reciprocă a rețelelor Bravais cu fețe centrate (rombică, tetragonală și cubică) reprezintă rețele cu volum centrat ale aceluiași sistem; în acest caz, volumul paralelipipedului Bravais al rețelei reciproce este $v_v'=8(2\pi)^3/v_f$, unde v_f este volumul paralelipipedului Bravais al rețelei directe. Invers, rețelei directe cu volum centrat îi corespunde rețeaua inversă cu fețe centrate și din nou $v_f'=(2\pi)^38/v_v$. În sfîrșit, pentru rețeaua directă cu baze centrate, rețeaua inversă are tot o celulă cu baze centrate, iar $v_b'=(2\pi)^34/v_b$.

După cum se știe, ecuația de forma $\mathbf{br}=\text{const.}$, unde $\mathbf{b}$ este un vector constant, reprezintă un plan perpendicular pe vectorul $\mathbf{b}$ și care se află la distanța $\text{const.}/b$ de originea coordonatelor. Să alegem originea coordonatelor într-un nod oarecare al rețelei Bravais și fie $\mathbf{b}=p_1\mathbf{b}_1+p_2\mathbf{b}_2+p_3\mathbf{b}_3$ un vector oarecare al rețelei reciproce (p_1, p_2, p_3 fiind numere întregi). Scriind pe $\mathbf{r}$ sub forma $\mathbf{a}=n_1\mathbf{a}_1+n_2\mathbf{a}_2+n_3\mathbf{a}_3$, obținem ecuația planului sub forma

$$\mathbf{ba}/2\pi=n_1p_1+n_2p_2+n_3p_3=m \qquad (133.7)$$

unde m este o constantă dată. Pentru ca această ecuație să reprezinte un plan, în care se află o infinitate de noduri ale rețelei Bravais (astfel de plane se numesc *cristalografice*) trebuie ca ea să fie verificată de un ansamblu de numere întregi n_1, n_2, n_3. Pentru aceasta este evident că constanta m trebuie să fie un număr întreg. Dacă p_1, p_2, p_3 sînt numere date și constanta m ia diverse valori întregi, ecuația (133.7) reprezintă, prin urmare, o infinitate de plane cristalografice, care sînt paralele între ele. Fiecărui vector al rețelei reciproce îi corespunde o familie bine determinată de plane cristalografice paralele.

Numerele p_1, p_2, p_3 în (133.7) pot fi alese ca prime între ele, adică să nu aibă divizor comun, cu excepția unității. Dacă acest divizor comun ar exista, atunci am putea împărți prin acesta cei doi membri ai ecuației și am obține o ecuație de aceeași formă. Numerele p_1, p_2, p_3 se numesc *indici Miller* ai familiei de plane cristalografice date și se notează cu $(p_1p_2p_3)$.

Planul (133.7) intersectează axele de coordonate (luate de-a lungul perioadelor fundamentale $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$) în punctele ma_1/p_1, ma_2/p_2, ma_3/p_3. Raportul lungimii segmentelor (măsurate respectiv în unități $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$) dintre plan și axele de coordonate este $\frac{1}{p_1}:\frac{1}{p_2}:\frac{1}{p_3}$, adică aceste lungimi se află în raport invers proporțional cu indicii Miller. Astfel, indicii Miller ai planelor paralele cu planele de coordonate (adică intersectînd pe axele de coordonate segmente în raportul $\infty:\infty:1$) sînt egale cu (100), (010), (001) respectiv pentru cele trei plane de coordonate. Planele paralele cu planul diagonal al paralelipipedului de bază al rețelei au indicii (111) etc.

Este ușor de determinat distanța dintre două plane consecutive ale aceleiași familii. Distanța de la planul (133.7) pînă la originea coordonatelor este $2\pi m/b$, unde b este lungimea vectorului respectiv al rețelei reciproce. Pentru planul următor această distanță este $2\pi(m+1)/b$. Distanța d între aceste două plane este

$$d=\frac{2\pi}{b}. \qquad (133.8)$$

În aplicații este utilă formula

$$\sum_{b} e^{ibr} = v \sum_{a} \delta(r-a) \tag{133.9}$$

unde sumarea în stînga se face după toți vectorii rețelei reciproce, iar în dreapta după toți vectorii rețelei directe. Suma din dreapta, care e o funcție de r, este periodică în rețeaua directă; expresia din stînga este dezvoltarea în serie Fourier a membrului drept[1]. În mod analog, formula

$$\sum_{a} e^{ika} = v' \sum_{b} \delta(k-b) \tag{133.10}$$

rezultă direct din (133.9) ca urmare a caracterului reciproc al celor două rețele — directă și inversă.

§ 134. Reprezentările ireductibile ale grupurilor spațiale

Aplicațiile fizice ale teoriei simetriei sînt în general legate de utilizarea aparatului matematic al reprezentării grupurilor. În acest paragraf ne vom ocupa de problema clasificării și construirii reprezentărilor ireductibile ale grupurilor spațiale[2].

Mai întîi vom discuta, în termeni mai matematici, considerațiile prezentate în paragrafele precedente privind structura grupurilor spațiale.

Fiecare grup spațial conține ca subgrup (grupul translațiilor), care constă din mulțimea infinită a tuturor translațiilor paralele care fac ca rețeaua să coincidă cu ea însăși; din punct de vedere matematic, acest subgrup reprezintă chiar rețeaua Bravais a cristalului. Grupul spațial total se obține din acest subgrup prin adăugarea a n elemente de simetrie care conțin rotații și reflexii, unde n este numărul transformărilor de simetrie ale clasei cristaline corespunzătoare; aceste elemente le vom numi *rotații*. Fiecare element al grupului spațial poate fi reprezentat ca produsul dintre o translație și un element de rotație[3].

Dacă grupul spațial nu conține axe elicoidale și plane de alunecare (grup simorfic), atunci ca elemente de rotație se pot alege cele n transformări de simetrie — rotații propriu-zis și reflexii — ale clasei cristaline. În grupurile nesimorfice elementele de rotație reprezintă rotații și reflexii însoțite de deplasarea simultană cu o fracțiune determinată din perioadele fundamentale ale rețelei.

Vom nota un element al grupului spațial cu simbolul $(P|t)$, unde P este o rotație sau o reflexie anumită, iar t este vectorul translației simultane;

---

[1] Divergența sumei pentru r=a este legată de faptul că rețeaua este considerată infinită. Pentru rețeaua mare, dar finită, de volum dat, suma pentru r=a este egală cu N — numărul celulelor din cristal.

[2] Presupunem că cititorul cunoaște teoria grupurilor la nivelul prezentat, de exemplu, în vol. III, cap. XII.

[3] Reamintim că subgrupul translațiilor este abelian (toate elementele acestuia comută între ele) și că el reprezintă un divizor normal al întregului grup spațial: toate elementele grupului conjugate cu translațiile sînt tot translații (reamintim că două elemente A și B se numesc conjugate, dacă $A=C^{-1}BC$, unde C este tot un element al grupului.

acțiunea acestui element asupra razei vectoare r este $(P|t)\mathbf{r}=\mathbf{Pr}+\mathbf{t}$. Înmulțirea a două elemente se face după regula evidentă

$$(P'|t')(P|t)=(P'P|P't+t'). \tag{134.1}$$

Elementul invers elementului $(P|t)$ este

$$(P|t)^{-1}=(P^{-1}|-P^{-1}t); \tag{134.2}$$

înmulțind acest element cu $(P|t)$ obținem elementul unitate $(E|0)$ (unde E este simbolul rotației identice). În particular, translațiile pure se reprezintă prin simbolul $(E|a)$, unde a este o perioadă oarecare a rețelei. În grupurile simorfice, rotațiile sînt reprezentate prin simbolul $(P|0)$. În grupurile nesimorfice elementele de rotație au forma $(P|\tau)$, unde τ este o fracțiune a perioadei rețelei cu care se translatează cristalul în cazul axelor elicoidale sau al planelor de alunecare. În primul caz totalitatea transformărilor de rotație $(P|0)$ reprezintă un subgrup al grupului spațial. În cazul al doilea elementele $(P|\tau)$ nu formează un subgrup, deoarece aplicarea lor succesivă nu duce la transformarea identică, ci la o translație cu una din perioadele fundamentale ale rețelei. Rotațiile și reflexiile P (adică fără a lua în considerație axele elicoidale sau planele de alunecare) formează întotdeauna un grup — grupul punctual al cristalului, care determină clasa cristalină; acest grup punctual se mai numește și *grupul direcțiilor rețelei*[1].

Să trecem acum la construirea reprezentărilor ireductibile ale grupurilor spațiale[2].

Fiecare reprezentare de acest tip poate fi redată printr-o funcție de forma

$$\varphi_{\mathbf{k}\alpha}=u_{\mathbf{k}\alpha}e^{i\mathbf{kr}} \tag{134.3}$$

unde $\mathbf{k}$ este vectorul de undă constant, $u_{\mathbf{k}\alpha}$ o funcție care este invariantă la translații; indicele $\alpha=1, 2, \ldots$ numerotează funcțiile cu același $\mathbf{k}$. Ca rezultat al unei translații $\mathbf{r}\to\mathbf{r}+\mathbf{a}$ (unde $\mathbf{a}$ este o perioadă oarecare a rețelei), funcția (134.3) se înmulțește cu factorul constant $e^{i\mathbf{ka}}$. Cu alte cuvinte, în reprezentarea funcțiilor (134.3) matricele reprezentării sînt diagonale. Evident că doi vectori $\mathbf{k}$, ce diferă printr-o perioadă oarecare $\mathbf{b}$ a rețelei reciproce, conduc la aceeași lege de transformare prin translații a funcției $\varphi_{\mathbf{k}\alpha}$; deoarece $\mathbf{ab}$ este un întreg înmulțit cu 2π atunci $\exp(i\mathbf{ab})=1$. Vom numi *echivalenți* astfel de vectori $\mathbf{k}$. Dacă considerăm vectorii $\mathbf{k}$ ce pornesc dintr-un vîrf al celulei rețelei reciproce spre diferitele ei puncte, atunci toți vectorii neechivalenți sînt cei construiți în acest fel.

Sub acțiunea elementului de simetrie de rotație $(P|\tau)$ funcția $\varphi_{\mathbf{k}\alpha}$ se transformă într-o combinație liniară de funcții $\varphi_{\mathbf{k}'\alpha}$ cu diferiți α și cu vectorul $\mathbf{k}'$ obținut din $\mathbf{k}$ cu ajutorul rotației sau reflexiei efectuate asupra rețelei reciproce: $\mathbf{k}'=P\mathbf{k}$[3]. Totalitatea vectorilor (neechivalenți) $\mathbf{k}$, ce se obțin unul

---

[1] În toate cazurile, legătura dintre grupul spațial și grupul direcțiilor poate fi formulată, din punctul de vedere al teoriei grupurilor, în felul următor. Separăm toate elementele grupului spațial în n clase compuse, fiecare din ele conținînd o mulțime infinită de elemente formate din produsul unui element de rotație cu toate translațiile posibile, adică toate elementele de forma $(P|\tau+\mathbf{a})$, cu P și τ dați. Dacă privim acum fiecare din clasele compuse ca un singur element al unui nou grup, obținem așa-numitul *grup factor* al grupului spațial inițial. Acest grup este izomorf cu grupul direcțiilor.

[2] Considerațiile de mai jos aparțin lui Seitz (*F. Seitz*, 1936).

[3] La transformarea vectorului $\mathbf{k}$ în rețeaua reciprocă se ține cont de faptul că toate axele și planele de simetrie trebuie privite ca simple, adică trebuie luat în considerație numai grupul direcțiilor.

din altul sub acțiunea tuturor celor n rotații ale grupului, se numește *stea* a vectorului de undă k. În cazul general al unui k arbitrar, steaua lui conține n vectori (*raze*). În numărul funcțiilor $\varphi_{k\alpha}$ care formează baza reprezentării ireductibile trebuie, în fiecare caz, să intre funcții cu toate razele stelei: deoarece funcțiile cu k neechivalenți, la translație, se înmulțesc cu factori diferiți, nici o combinație liniară a lor nu poate duce la micșorarea numărului funcțiilor care se transformă una în alta.

Pentru anumite valori ale lui k numărul razelor din steaua respectivă poate fi mai mic decît n, și aceasta datorită faptului că anumite elemente de rotație nu-l modifică pe k, ci îl transformă în unul echivalent. Astfel, în cazul în care k este îndreptat după una din axele de simetrie, atunci el nu se modifică la o rotație în jurul acestei axe; vectorul k dus din colțul celulei elementare în centrul acesteia ($k=b_i/2$, unde b_i este una din perioadele fundamentale ale rețelei reciproce) la inversie se transformă în vectorul echivalent $-k=-b_i/2=k-b_i$.

Totalitatea elementelor de simetrie de rotație și reflexie (privite ca pure rotații sau reflexii P), care intră în grupul spațial considerat și care nu modifică vectorul k (sau îl transformă în unul echivalent), se numește *grup propriu de simetrie* al vectorului k sau simplu grupul vectorului de undă; el este unul dintre grupurile punctuale obișnuite.

Să examinăm mai întîi cazul simplu al grupurilor spațiale simorfice. Funcțiile de bază ale reprezentărilor ireductibile ale acestor grupuri pot fi scrise sub forma produsului

$$\varphi_{k\alpha}=u_\alpha\,\psi_k \qquad (134.4)$$

unde funcția u_α este invariantă la translații, iar ψ_k este o combinație liniară de expresii e^{ikr} (cu vectori k echivalenți), invariantă în raport cu transformările grupului vectorului k; vectorul k din (134.4) parcurge toate valorile stelei sale. La translații, funcția u_α nu se modifică, iar funcția ψ_k (și cu ea și $\varphi_{k\alpha}$) se înmulțește cu exp (ika). La rotații și reflexii, care intră în grupul lui k, nu se schimbă funcția ψ_k, iar funcțiile u_α se transformă unele în altele. Cu alte cuvinte, funcțiile u_α realizează una oarecare dintre reprezentările ireductibile ale grupului punctual (despre care se vorbește în acest caz ca despre *reprezentări mici*). În sfîrșit, elementele de rotație, care nu intră în grupul lui k, transformă unele în altele funcțiile (134.4) cu k neechivalenți. Dimensiunea reprezentării grupului spațial construită în acest mod este egală cu produsul razelor în steaua lui k și a dimensiunii reprezentării mici.

În acest fel, problema găsirii tuturor reprezentărilor ireductibile ale grupurilor spațiale simorfice se reduce în întregime la clasificarea vectorilor k după simetria lor proprie și la problema cunoscută de găsire a reprezentărilor ireductibile ale grupurilor punctuale finite.

Să ne întoarcem acum la grupurile spațiale cu axe elicoidale sau cu plane de alunecare. Prezența acestor elemente de simetrie este neesențială dacă vectorul de undă k rămîne invariant față de toate transformările grupului său (adică nu trece în unul echivalent)[1]. În aceste cazuri reprezentările ireductibile corespunzătoare au ca bază funcțiile (134.4), în care u_α formează baza

[1] În această categorie intră, în particular, vectorul $k=0$ și vectorul care ocupă o poziție oarecare și al cărui unic element de simetrie al grupului său este elementul transformării identice.

reprezentării grupului punctual al vectorului k. Singura diferență față de cazul grupurilor simorfice va consta în aceea că, la rotații, funcția $\psi_k = \exp(ikr)$ din (134.4) nu rămîne neschimbată, ci se înmulțește cu factorul $\exp(ik\tau)$.

Funcțiile de forma (134.4) devin, totuși, inaplicabile în cazul în care există vectori k echivalenți, care trec unii în alții la aplicarea operațiilor grupului propriu de simetrie. La transformările de rotații în care este implicat și un vector τ, funcția $\exp(ikr)$ cu vectori k echivalenți, dar cu valori diferite, se înmulțesc cu factori diferiți (deoarece $b\tau/2\pi$ nu este un număr întreg); din acest motiv, combinațiile liniare ale lui ψ_k nu se vor transforma unele în altele.

În astfel de cazuri, examinarea separată a translațiilor și rotațiilor nu este posibilă. Totuși, din mulțimea infinită de translații, este suficient să luăm în considerație numai un număr finit. Aceste cazuri apar pentru vectori k duși din unul dintre colțurile celulei elementare ale rețelei reciproce în anumite puncte din interiorul celulei; coordonatele (toate trei, sau numai unele din ele) acestor puncte se exprimă prin fracții raționale simple ale perioadelor fundamentale b_1, b_2, b_3[1]. Numim *grup extins* al vectorului de undă format din elementele de rotație (împreună cu translațiile respective, egale cu fracțiuni din perioadele fundamentale τ) și din toate acele translații pentru care $ka/2\pi$ sînt fracții raționale (mai mici decît 1); restul translațiilor sînt considerate ca transformări identice. Funcțiile $\varphi_{k\alpha}$ care realizează reprezentările ireductibile ale grupului finit și care au fost astfel construite (reprezentările mici), împreună cu aceleași funcții $\varphi_{k'\alpha}$ ale celorlalte raze din steaua lui k, realizează reprezentările ireductibile ale grupului spațial. Observăm că dimensiunile reprezentărilor mici ale acestor grupuri nu pot fi mai mari de șase (în grupurile clasei cristaline O_h)[2].

Să demonstrăm acestea pe cazul unui exemplu concret.

Să examinăm grupul spațial D_{2h}^2, care se referă la rețeaua Bravais rombică simplă și care conține următoarele elemente de simetrie[3]

$$(E|0),\ (C_2^z|0),\ (C_2^y|0),\ (C_2^x|0),\ (I|\tau),\ (\sigma_x|\tau),\ (\sigma_y|\tau),\ (\sigma_z|\tau)$$

---

[1] De fapt, aceste fracții pot fi egale numai cu 1/2, 1/3 sau 2/3 (ultimele două valori numai în grupurile sistemelor romboedric și hexagonal).

[2] Dacă examinăm reprezentările grupului extins al vectorului de undă ca reprezentări ale grupului neextins (unul din grupurile punctuale), atunci relația între matricele $\widehat{G}$, care reprezintă elementele grupului G, se vor deosebi de relațiile între însești elementele grupului: dacă $G_1G_2=G_3$, atunci relația între matricele corespunzătoare ale reprezentării va fi, în general, nu de forma $\widehat{G_1}\widehat{G_2}=\widehat{G_3}$ (ca la reprezentările obișnuite), ci va avea forma $\widehat{G_1}\widehat{G_2}=\omega_{12}\widehat{G_3}$, unde ω_{12} este un factor de fază anumit, care are modulul unitate: $|\omega_{12}|=1$. Aceste reprezentări se numesc *proiective*. Este important de subliniat faptul că diferitele reprezentări proiective pot fi calculate o dată pentru totdeauna pentru fiecare din grupurile spațiale și folosite apoi ca reprezentări mici pentru construirea reprezentărilor ireductibile ale grupurilor spațiale.

Teoria reprezentărilor proiective și tabelele cu reprezentările proiective ale grupurilor punctuale cristalografice se poate găsi în cartea: G. L. Bir, G. E. Pikus, *Simetria i deformații ne efecti v poluprovodnikov*, Nauka, Moskva, 1972.

Există, de asemenea, tabele complete ale reprezentărilor ireductibile ale grupurilor spațiale, care pot fi găsite în cărțile: O. V. Kovalev, *Neprivodimie predstavlenia prostranstvenih grup*, Izd. A.N. U.S.S.R., Kiev, 1961; C. J. Bradley, A. P. Cracknell, *The mathematical theory of symetry in solids*, Clarendon Press, Oxford, 1972.

[3] Grupul spațial se notează prin simbolul clasei respective, la care se adaugă un indice superior ce numerotează grupul respectiv în cadrul clasei.

unde axele x, y, z sînt îndreptate după cele trei direcții ale perioadelor fundamentale ale rețelei, iar $\tau=(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2+\mathbf{a}_3)/2$ (axele de simetrie C_2 sînt simple, iar planele σ perpendiculare pe ele sînt plane de alunecare).

Să alegem, de exemplu, vectorul

$$\mathbf{k}=(1/2, 0, 0) \tag{134.5}$$

unde numerele din paranteze dau proiecția vectorului k după axele rețelei reciproce și sînt măsurate în unități de lungime ale muchiilor ($b_i=2\pi/a_i$) celulei. Simetria proprie a acestui vector de undă conține toate axele și planele de simetrie ale grupului punctual $\mathbf{D}_{2h}$, astfel încît acest vector formează o stea prin el însuși. Grupul extins se obține prin adăugarea translației $(E|\mathbf{a}_1)$ pentru care $\mathbf{ka}/2\pi=1/2$. Ca rezultat obținem grupul din 16 elemente, distribuit în 10 clase, așa cum se vede în prima linie a tabelului 2. Faptul că, de exemplu, elementele $(C_2|0)$ și $(C_2|\mathbf{a}_1)$ sînt conjugate (adică aparțin aceleași clase) rezultă în felul următor. Avem

$$(I|\tau)^{-1}(C_2^y|0)(I|\tau)=(I|-\tau)(C^y|0)(I|\tau)=(I|-\tau)(C_2^yI|C_2^y\tau)=(C_2^y|-\tau+C_2^y\tau),$$

Dar

$$C_2^y\tau=\frac{1}{2}(-\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2-\mathbf{a}_3), \quad C_2^y\tau-\tau=-\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_3=\mathbf{a}_1-(2\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_3)$$

și cum translațiile egale cu $\mathbf{a}_3$ și cu $2\mathbf{a}_1$ trebuie privite ca transformări identice, avem

$$(I|\tau)^{-1}(C_2^y|0)(I|\tau)=(C_2^y|\mathbf{a}_1).$$

După numărul elementelor și numărul claselor din grup găsim că acesta are 8 reprezentări ireductibile unidimensionale și 2 reprezentări ireductibile bidimensionale ($8\cdot1^2+2\cdot2^2=16$). Toate reprezentările unidimensionale se obțin din reprezentările grupului punctual $\mathbf{D}_{2h}$, iar translația $(E|\mathbf{a}_1)$ are caracterul 1. Totuși, aceste reprezentări apar aici ca „parazite" și trebuie eliminate. Ele nu corespund problemei puse: funcțiile bazei să fie invariante în raport cu toate translațiile; printre altele funcția exp (ikr) este clar ne-

Tabelul 2

	$(E\|0)$	$(E\|\mathbf{a}_1)$	$(C_2^x\|0)$	$(C_2^x\|\mathbf{a}_1)$	$(C_2^y\|0)$ $(C_2^y\|\mathbf{a}_1)$	$(C_2^z\|0)$ $(C_2^z\|\mathbf{a}_1)$	$(I\|\tau)$ $(I\|\tau+\mathbf{a}_1)$	$(\sigma_x\|\tau)$ $(\sigma_x\|\tau+\mathbf{a}_1)$	$(\sigma_y\|\tau)$ $(\sigma_y\|\tau+\mathbf{a}_1)$	$(\sigma_z\|\tau)$ $(\sigma_z\|\tau+\mathbf{a}_1)$
Γ_1	2	−2	2	−2	0	0	0	0	0	0
Γ_2	2	−2	−2	2	0	0	0	0	0	0

invariantă în raport cu translația $(E|\mathbf{a}_1)$. Astfel, rămîn în total două reprezentări ireductibile ale căror caractere sînt date în tabelul 2. Funcțiile bazei acestor reprezentări pot fi alese sub forma

Γ_1: $\cos\pi x$, $\sin\pi x$; Γ_2: $\cos\pi x \sin 2\pi y$, $\sin\pi x \sin 2\pi y$

(coordonatele x, y, z se măsoară în unitățile de lungime ale perioadelor corespunzătoare $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$).

Să studiem și reprezentările care corespund stelei formate din doi vectori

$$k=(1/2, 0, x),\ (1/2, 0, -x) \qquad (134.6)$$

cu simetria proprie C_{2v} (axa C_2 este îndreptată după axa z); aici x este un număr arbitrar cuprins între 0 și 1 (în afară de 1/2). Grupul extins a lui k conține opt elemente, distribuite în 5 clase (tabelul 3). (Dependența de z a funcțiilor bazei reprezentărilor acestui grup se reduce la factorul general $\exp(2\pi ixz)$ sau $\exp(-2\pi ixz)$, care este invariant în raport cu toate transformările grupului; din acest motiv nu trebuie luate în considerație translațiile de-a lungul axei z). Există patru reprezentări ireductibile unidimensionale și o reprezentare ireductibilă bidimensională a acestui grup. Reprezentările unidimensionale trebuie excluse din aceleași motive ca și în cazul precedent, astfel încît rămîne o singură reprezentare, ale cărei caractere sînt date în tabelul 3. Funcțiile bazei sale pot fi alese sub forma

$$e^{\pm 2\pi ixz}\cos \pi x,\quad e^{\pm 2\pi ixz}\sin \pi x$$

cu semnul plus sau minus la exponent corespunzător primului și celui de al doilea vector (134.6); reprezentarea ireductibilă totală a întregului grup spațial are dimensiunea patru și se realizează cu ajutorul acestor patru funcții.

Tabelul 3

$(E\|0)$	$(E\|a_l)$	$(C_2^z\|0)$ $(C_2^z\|a_l)$	$(\sigma_x\|\tau)$ $(\sigma_x\|\tau+a_l)$	$(\sigma_y\|\tau)$ $(\sigma_y\|\tau+a_l)$
2	−2	0	0	0

§ 135. Simetria în raport cu inversarea timpului

În aplicațiile fizice ale teoriei grupurilor de simetrie, reprezentărilor lor este necesar să li se impună încă o condiție suplimentară: funcțiile bazei reprezentării trebuie să fie reale (mai exact, să permită reducerea la o formă reală). Această cerință apare ca urmare a simetriei în raport cu inversarea timpului. În mecanica cuantică, pe baza acestei simetrii, funcțiile de undă complex conjugate trebuie să corespundă aceluiași nivel energetic al sistemului cuantic și, de aceea, trebuie să intre printre funcțiile bazei uneia și aceleași reprezentări *fizice ireductibile* (v. vol. III, § 96). În teoria clasică, această simetrie se exprimă prin invarianța ecuațiilor de mișcare în raport cu transformarea $t\to -t$ [ecuațiile conțin derivate de ordin par (doi) în raport cu timpul]. Ca rezultat al acestui fapt, ecuațiile pentru deplasările $\mathbf{u}_s$ ale atomilor în rețea rămîn reale, în timp ce soluțiile lor se caută sub forma complexă ($\sim e^{-i\omega t}$), așa cum se vede din (69.6); amplitudinile acestor expresii pot fi alese, prin urmare, reale[1].

[1] Acest fapt nu mai este adevărat în prezența cîmpului magnetic sau în cristalele cu structură magnetică.

Funcțiile reale ale bazei rămîn reale și după aplicarea tuturor elementelor de simetrie; cu alte cuvinte, sînt reale și toate matricele reprezentării grupului. Dacă o anumită reprezentare ireductibilă nu satisface această condiție, atunci ea trebuie combinată cu reprezentarea complex conjugată într-o singură reprezentare ireductibilă, care are dimensiunea de două ori mai mare. Să examinăm din acest punct de vedere cazurile care pot avea loc pentru grupurile spațiale (*C. Herring*, 1937).

În acest sens, cazul cel mai simplu este cel în care stelele vectorilor de undă k și —k nu coincid între ele. În acest caz, reprezentările ireductibile construite cu fiecare dintre aceste stele sînt complexe. Astfel, pentru steaua lui k, funcțiile bazei reprezentării $(E|a)$ se înmulțesc la translație cu factorul e^{ika}, printre care nu se află cele complex conjugate; este astfel clar că nici o combinație a acestor funcții nu va aduce matricele reprezentării la forma reală. Pe de altă parte, luînd complex conjugatele acestor funcții, obținem reprezentarea complex conjugată, care se referă la steaua vectorului —k. Reunind aceste două reprezentări, obținem o reprezentare reală. În acest fel, pentru a obține o reprezentare ireductibilă cu sens fizic, în steaua vectorului de undă trebuie să includem, pe lîngă k, și vectorul —k. Cu alte cuvinte, pentru obținerea întregei stele necesare a unui vector k trebuie să aplicăm toate elementele grupului direcțiilor, împreună cu simetria suplimentară cerută de centrul de simetrie.

Dacă steaua vectorului de undă conține de la bun început toate valorile lui k necesare, aceasta nu garantează încă faptul că reprezentările ireductibile respective construite pe această stea sînt reale. Să demonstrăm aceasta pe un exemplu simplu.

Să examinăm grupul spațial simorfic S_4^1, care se referă la clasa cristalină S_4 și are rețeaua Bravais tetragonală simplă. În cadrul acestui grup să examinăm reprezentarea care corespunde stelei formate din doi vectori

$$\mathrm{k}=(0,\ 0,\ \varkappa),\ (0,\ 0,\ -\varkappa) \tag{135.1}$$

unde axa z este îndreptată după axa de simetrie S_4, iar $\varkappa$ este un număr arbitrar (diferit de 1/2) cuprins între 0 și 1. Simetria proprie a acestor vectori este C_2; acest grup punctual are două reprezentări unidimensionale cu caracterele:

	E	C_2
A	1	1
B	1	—1

Luînd prima dintre ele ca reprezentare mică, obținem reprezentarea bidimensională a întregului grup spațial, baza ei putînd fi aleasă sub forma funcțiilor complex conjugate $\exp(\pm 2\pi i\varkappa z)$; această reprezentare este deci reală. Reprezentării mici B îi corespunde reprezentarea bidimensională a întregului grup, căreia îi corespund funcțiile bazei

$$\exp(2\pi i\varkappa z)\cos 2\pi x,\ \exp(-2\pi i\varkappa z)\sin 2\pi x.$$

Caracterele de rotație-reflexie ale elementelor grupului în această reprezentare sînt

$(E\|0)$	$(S_4\|0)$	$(C_2\|0)$	$(S_4^3\|0)$
2	0	—2	0

iar caracterele translațiilor

$$(E|a_1) \quad (E|a_2) \quad (E|a_3)$$
$$2 \quad 2 \quad 2\cos 2\pi\varkappa.$$

Toate aceste caractere sînt reale, dar reprezentarea nu mai este complexă: funcțiile bazei sale nu pot fi aduse la forma reală. Reprezentarea ireductibilă cu sens fizic se obține adăugînd la aceste funcții și funcțiile complex conjugate. În acest fel, reprezentarea ireductibilă cu sens fizic în cazul dat se obține reunind două reprezentări complex conjugate, dar echivalente (cu aceleași caractere)[1].

În exemplul examinat simetria în raport cu inversarea timpului duce la dublarea dimensiunii reprezentării ireductibile cu sens fizic pentru valorile vectorului de undă aflate pe o axă de simetrie în spațiul k. Există și cazuri cînd o astfel de dublare are loc pentru valorile lui k aflate într-un plan. Aceasta are loc pentru un plan perpendicular pe o axă elicoidală de ordinul doi.

Să examinăm, de exemplu, grupul spațial nesimorfic C_2^2, care se referă la clasa cristalină C_2 și are rețeaua Bravais monoclinică simplă. Axa de ordinul doi (fie aceasta axa z) este o axă elicoidală cu o deplasare de jumătate de perioadă: $(C_2|a_3/2)$. Să examinăm în acest grup steaua următorilor doi vectori de undă

$$k=(\varkappa, \lambda, 1/2), \ (-\varkappa, -\lambda, 1/2) \qquad (135.2)$$

unde $\varkappa$ și λ sînt numere arbitrare cuprinse între 0 și 1/2 (axele x și y sînt bilaterale, în planele perpendiculare pe axele de simetrie); steaua conține atît k, cît și —k, deoarece vectorii $(-\varkappa, -\lambda, -1/2)$ și $(-\varkappa, -\lambda, 1/2)$ sînt echivalenți. Acestei stele îi corespund două reprezentări ireductibile bidimensionale ale grupului (cu aceleași caractere reale), funcțiile de bază ale reprezentării fiind

$$e^{\pm 2\pi i(\varkappa x+\lambda y)}e^{\pm i\pi z}$$

și complexele lor conjugate. Reprezentarea ireductibilă fizică se obține reunind aceste două reprezentări complex conjugate. Cele patru funcții ale bazei se descompun în două perechi, fiecare din ele corespunzînd unuia dintre cei doi vectori ai stelei

$$e^{2\pi i(\varkappa x+\lambda y)}\, e^{\pm i\pi z}$$

și

$$e^{-2\pi i(\varkappa x+\lambda y)}e^{\pm i\pi z}.$$

Dacă reprezentarea ireductibilă este găsită împreună cu funcțiile bazei sale, răspunsul la problemă dacă ea este reală sau complexă devine evident. În cazul în care situația este mai complicată ar fi util să putem avea un criteriu care să dea răspunsul la această problemă cunoscînd numai caracterele reprezentării mici. Acest criteriu se poate obține pornind de la următoarea teoremă generală din teoria reprezentării grupurilor[2].

---

[1] Observăm că în grupurile punctuale o astfel de situație nu ar fi apărut; în cazul acestor grupuri toate reprezentările ireductibile cu caractere reale sînt reale.

[2] Demonstrația acestei teoreme poate fi găsită în lucrările citate la pag. 375 și 381.

Pentru fiecare din reprezentările ireductibile ale grupului următoarea sumă poate avea una din cele trei valori

$$\frac{1}{g}\sum_G \chi(G^2) = \begin{cases} +1 & \text{(a)} \\ 0 & \text{(b)} \\ -1 & \text{(c)} \end{cases} \qquad (135.3)$$

(sumarea se face pe toate elementele grupului, g fiind ordinul acestuia). În funcție de aceste valori: a) reprezentarea este reală; b) reprezentarea este complexă, iar reprezentările complex conjugate nu sînt echivalente (au caractere complex conjugate); c) reprezentarea este complexă, iar reprezentările complex conjugate sînt echivalente (au aceleași caractere reale).

Fără a intra în detalii, să indicăm în ce mod se aplică acest criteriu la grupurile spațiale. Conform celor spuse în paragraful precedent, metoda de construire a reprezentărilor ireductibile ale grupurilor spațiale ne permite să scriem caracterele lor sub forma

$$\chi[(P|\tau+\mathbf{a})] = \sum_i \chi_{\mathbf{k}_i}[(P|\tau)]\exp(i\mathbf{k}_i\mathbf{a}) \qquad (135.4)$$

unde $\chi_{\mathbf{k}}[(P|\mathbf{k})]$ sînt caracterele elementelor de rotație ale grupului în reprezentarea mică, iar sumarea se face pe acele raze $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \ldots$ ale stelei vectorului de undă pentru care P este unul din elementele sale de simetrie. Aplicînd această formulă elementului

$$(P|\tau+\mathbf{a})^2 = (P^2|\tau+P\tau+\mathbf{a}+P\mathbf{a}) = (P|\tau)^2(E|\mathbf{a}+P\mathbf{a})$$

avem

$$\chi[(P|\tau+\mathbf{a})^2] = \sum_i \chi_{\mathbf{k}_i}[(P|\tau)^2 e^{i\mathbf{a}(\mathbf{k}_i+P^{-1}\mathbf{k}_i)}$$

(la exponent am înlocuit $\mathbf{k}_i P\mathbf{a} = \mathbf{a}P^{-1}\mathbf{k}_i$). Aceste caractere trebuie sumate pe toate translațiile și pe toate rotațiile $(P|\tau)$. Suma

$$\sum_{\mathbf{a}} \exp\{i\mathbf{a}(\mathbf{k}_i + P^{-1}\mathbf{k}_i)\}$$

este diferită de zero numai dacă $\mathbf{k}_i + P^{-1}\mathbf{k}_i = 0$, b. În sfîrșit, observînd că toate razele din stea dau aceeași contribuție în suma după i (care poate fi calculată ultima), toți termenii sînt egali.

Ca rezultat obținem în final *criteriul lui Herring*

$$\frac{1}{n_{\mathbf{k}}}\sum \chi_{\mathbf{k}}[(P|\tau)^2] = \begin{cases} +1 & \text{(a)} \\ 0 & \text{(b)} \\ -1 & \text{(c)} \end{cases} \qquad (135.5)$$

unde $\chi_{\mathbf{k}}$ sînt caracterele reprezentării mici, iar sumarea se face pe acele elemente de rotație $(P|\tau)$ ale grupului spațial care transformă $\mathbf{k}$ în vectorul echivalent $-\mathbf{k}$: $P\mathbf{k} = -\mathbf{k}+\mathbf{b}$[1]; $n_{\mathbf{k}}$ este numărul elementelor de rotație ale simetriei proprii a vectorului de undă.

[1] În acest caz $(P|\tau)^2$ nu modifică vectorul $\mathbf{k}$ (sau îl transformă în unul echivalent), situație care corespunde simetriei proprii a lui $\mathbf{k}$.

În particular, dacă grupul spațial nu conține în general elemente de rotație care să aibă proprietatea cerută, atunci în suma (135.5) nu rămîne nici un termen, așa încît sîntem în cazul (b), aceasta fiind în concordanță cu cele spuse mai sus în cazul în care stelele lui k și $-k$ nu coincid.

În exemplul examinat mai sus din grupul S_4^1, proprietatea cerută o au elementele $(S_4|0)$ și $(S_4^3|0)$; pătratul lor reprezintă elementul $(C_2|0)$.

Prin urmare, suma (135.3) este

$$\frac{1}{2}\{\chi_k[(S_4|0)^2]+\chi_k[(S_4|0)^2]\}=\chi_k[(C_2|0)]$$

și este egal cu $+1$ pentru reprezentarea mică A și cu -1 pentru reprezentarea mică B, pentru care, prin urmare, au loc cazurile (a) și (c), care sînt din nou în concordanță cu rezultatele găsite.

§ 136. Proprietățile de simetrie ale oscilațiilor normale ale rețelei cristaline

Una din aplicațiile fizice ale aparatului matematic al reprezentării grupurilor spațiale constă în clasificarea oscilațiilor normale ale rețelei cristaline după proprietățile ei de simetrie[1].

Reamintim că într-o rețea cu ν atomi în celula elementară, pentru fiecare valoare dată a vectorului de undă k, există 3ν oscilații normale, fiecare cu frecvența sa proprie $\omega(k)$. Cu alte cuvinte, în întreg domeniul de variație a lui k, legea de dispersie $\omega=\omega(k)$ are 3ν ramuri $\omega_\alpha(k)$; fiecare mărime $\omega_\alpha(k)$ ia valori într-un anumit interval numit *zona energetică* a fononilor. Toate valorile esențial diferite ale lui k sînt situate într-o celulă elementară a rețelei reciproce; dacă luăm în considerație întreaga rețea reciprocă infinită, atunci în ea funcțiile $\omega_\alpha(k)$ sînt periodice

$$\omega_\alpha(k+b)=\omega_\alpha(k). \qquad (136.1)$$

Baza fizică a clasificării oscilațiilor rețelei după reprezentările ireductibile ale grupului ei de simetrie este aceeași ca și pentru clasificarea analogă din cazul sistemelor simetrice finite, adică a moleculelor poliatomice (v. vol. III, § 100). Coordonatele normale ale oscilațiilor, care realizează o anumită reprezentare ireductibilă (în calitate de bază a reprezentării) a grupului de simetrie al rețelei, se referă la una și aceeași frecvență.

Așa cum știm, fiecare reprezentare ireductibilă a grupului spațial este dată de steaua vectorilor de undă. De aici rezultă imediat că frecvența este aceeași pentru toate oscilațiile normale, deosebindu-se numai prin valorile lui k din una și aceeași stea. Cu alte cuvinte, fiecare din funcțiile $\omega_\alpha(k)$ are simetria totală a clasei cristaline respective. Pentru aceasta, așa cum s-a specificat în paragraful precedent, în baza simetriei în raport cu inversarea

[1] Reprezentările grupurilor spațiale au fost aplicate pentru prima dată la studiul proprietăților fizice ale rețelei cristaline de către Hund (*F. Hund*, 1936) și de către Bouckaert, Wigner și Smoluchowski (*L. P. Bouckaert, R. Smoluchowski, E. P. Wigner*, 1936).

timpului, steaua lui k trebuie completată cu vectorii —k (dacă stelele k și —k nu coincid una cu alta); cu alte cuvinte, întotdeauna[1]

$$\omega_\alpha(-\mathbf{k}) = \omega_\alpha(\mathbf{k}). \qquad (136.2)$$

Pentru o valoare dată a lui k (adică pentru o rază a stelei) coordonatele normale sînt distribuite după bazele reprezentării mici, care corespund la frecvențe diferite. Dacă dimensiunea f a reprezentării mici este mai mare decît unitatea, atunci pentru valoarea dată a lui k are loc o degenerare: frecvențele în f ramuri coincid.

Cînd vectorul k ocupă (în rețeaua reciprocă) o poziție generală, el nu are nici o simetrie proprie (grupul său conține numai un singur element care este transformarea identică); toate cele 3ν valori $\omega_\alpha(\mathbf{k})$ în acest caz sînt, în general, diferite. Degenerarea poate să apară cînd simetria proprie a vectorului de undă este mai ridicată astfel încît grupul său să aibă reprezentări ireductibile cu dimensiunea $f>1$. Luînd în considerare numai o simetrie spațială, aceasta poate avea loc fie în puncte izolate ale rețelei reciproce, fie pe anumite linii (axe de simetrie) ale acesteia. Simetria față de inversarea timpului poate duce de asemenea la degenerare (dublă) în plane din spațiul k (*E. Hund*, 1936; *C. Herring*, 1937); conform celor spuse în paragraful precedent, această degenerare poate avea loc în plane perpendiculare pe o axă elicoidală de ordinul doi [vezi, de exemplu, reprezentarea determinată de steaua (135.2)][2].

Pentru a clasifica oscilațiile normale ale unei rețele cristaline concrete trebuie, mai întîi de toate, să găsim reprezentarea oscilatorie totală a grupului spațial, care se realizează cu ajutorul tuturor coordonatelor de vibrație (vectorii deplasare ai atomilor). Această reprezentare este reductibilă și, reducînd-o în reprezentări ireductibile, obținem gradul de degenerare al frecvențelor și proprietățile de simetrie ale oscilațiilor corespunzătoare. În acest caz se poate întîmpla ca una și aceeași reprezentare oscilatorie să apară de mai multe ori: acest lucru înseamnă că există mai multe frecvențe diferite, de aceeași multiplicitate, cu oscilații de aceeași simetrie.

Acest procedeu este analog cu metoda de clasificare a oscilațiilor moleculelor (vol. III, § 100). Diferența esențială constă, totuși, în faptul că oscilațiile rețelei sînt caracterizate și prin parametrul k, care parcurge un șir continuu de valori și clasificarea trebuie făcută pentru fiecare dintre aceste valori (sau pentru fiecare categorie de valori) ale vectorului de undă luate separat. Dîndu-se valoarea lui k, aceasta determină steaua reprezentării ireductibile a grupului spațial. Din acest motiv este necesar să determinăm numai reprezentarea oscilatorie mică și apoi să o descompunem în reprezentări ireductibile mici, care sînt reprezentările ireductibile ale grupului de simetrie ale vectorului k.

În particular este simplu de clasificat oscilațiile limită ale rețelei (pentru $\mathbf{k}\to 0$). La $\mathbf{k}=0$ reprezentările ireductibile mici pentru toate grupurile spa-

[1] Din punct de vedere fizic, legătura transformării $\mathbf{k}\to-\mathbf{k}$ pentru oscilațiile rețelei cu inversarea timpului este evidentă; schimbarea semnului timpului face ca unda să se propage în sens invers (sau, în termeni fononici, se schimbă semnul impulsului fononului $\mathbf{p}=\hbar\mathbf{k}$).

[2] Pe lîngă degenerarea legată de simetria rețelei, pot exista și degenerări „accidentale" pentru anumite valori ale lui k; existența unor astfel de degenerări ar putea fi prezisă teoretic numai pe calea rezolvării efective a ecuațiilor de mișcare a atomilor în rețea. Pentru studiul acestor situații vezi: C. Herring, Phys. Rev., 52, 365, 1937 (acest articol este reprodus și în culegerea editată de către R. Knox, A. Gold, *Simetria stării solide*, Nauka, 1970).

țiale (atît simorfice, cît și nesimorfice) coincid cu reprezentările ireductibile ale grupului punctual de simetrie a rețelei, adică clasa sa cristalină. Pentru obținerea reprezentării oscilatorii (D_{osc}) trebuie considerați numai atomii dintr-o celulă elementară (cu alte cuvinte, toți atomii echivalenți translațional[1] trebuie considerați ca unul și același atom). Fără a repeta din nou toate considerațiile care se referă la oscilațiile atomilor în moleculă, vom formula următoarea regulă pentru găsirea caracterelor reprezentării oscilatorii a rețelei la $k=0$. Caracterele rotației $C(\varphi)$ de unghi φ în jurul axei de simetrie sau ale rotațiilor $S(\varphi)$ în jurul axei de rotație cu oglindire sînt egale cu

$$\chi_{osc}(C)=\nu_C\chi_v(C),\quad \chi_{osc}(S)=\nu_S\chi_v(S) \qquad (136.3)$$

unde

$$\chi_v(C)=1+2\cos\varphi,\quad \chi_v(S)=-1+2\cos\varphi$$

sînt caracterele reprezentării care se realizează cu cele trei componente ale vectorului (polar), iar ν_C sau ν_S numerele de atomi care prin transformare rămîn pe loc sau trec în unii echivalenți translațional[2]. Aceleași formule determină caracterele pentru reflexia în plan [transformarea $S(0)$] și pentru inversie în centrul de simetrie [transformarea $S(\pi)$]. Rotația în jurul unei axe elicoidale sau reflexia într-un plan de alunecare duc toți atomii în poziții neechivalente translațional; de aceea, pentru acestea întotdeauna $\chi_{osc}=0$.

Să ilustrăm aceste reguli printr-un exemplu[3]. Rețeaua diamantului aparține grupului spațial nesimorfic $\mathbf{O}_h^7$. Ea este o rețea Bravais cubică cu fețe centrate, cu doi atomi în celula elementară, ocupînd poziții în vîrfurile (000) și în punctele (1/4 1/4 1/4) pe diagonala principală a celulei cubice[4]. Jumătate din elementele de rotație ale grupului $\mathbf{O}_h^7$ coincid cu rotațiile și reflexiile grupului punctual $\mathbf{T}_d$. Aceste transformări lasă cei doi atomi pe loc sau îi duc în poziții echivalente translațional; de aceea caracterele reprezentării oscilatorii pentru aceste elemente: $\chi_{osc}=2\chi_v$. Restul elementelor de rotație ale grupului $\mathbf{O}_h^7$ reprezintă rotații elicoidale și reflexii în plane de alunecare, care se obțin prin combinarea elementelor grupului $\mathbf{T}_d$ cu inversiile $(I|\tau)$, unde $\tau=(1/2\ 1/2\ 1/2)$; aceste elemente intervertesc atomul din punctul (000) cu atomul din punctul neechivalent translațional (1/4 1/4 1/4), astfel că caracterele lor $\chi_{osc}=0$. Descompunerea acestei reprezentări oscilatorii după reprezentările ireductibile ale grupului punctual $\mathbf{O}_h$ va fi: $D_{osc}=$

[1] Adică cei care ocupă unul și același nod al rețelei Bravais.

[2] În cazul moleculelor, din caracterele reprezentării oscilatorii trebuie să se excludă coordonatele mișcării de translație sau de rotație ale moleculei ca întreg. În cazul rețelelor, numărul acestor grade de libertate (6) este neglijabil față de numărul total de grade de libertate și nu mai este necesar să facem această excludere.

[3] Pentru a evita confuziile, reamintim că clasificarea frecvențelor limită ale ramurilor optice de vibrație numai după una din simetriile cristalografice ale rețelei nu este posibilă în cazul cristalelor ionice. Oscilațiile optice de lungime de undă mare în rețelele ionice sînt însoțite de apariția unei polarizări macroscopice a cristalului și, legat de aceasta, a unui cîmp electric macroscopic; în general, acest cîmp coboară simetria oscilațiilor rețelei respective.

[4] Coordonatele atomilor sînt date în raport cu muchiile celulei cubice (în unități de lungime a acestor muchii). Reamintim că volumul celulei cubice cu fețe centrate este de patru ori mai mare decît volumul celulei elementare. Perioadele fundamentale ale rețelei sînt vectorii duși din vîrfuri în punctele (1/2 1/2 0), (1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2), care sînt centrele fețelor celulei cubice.

$F_{2g}+F_{2u}$[1]. Coordonatele oscilațiilor acustice, care la $\mathbf{k}=0$ descriu mișcarea celulei ca întreg, se transformă ca componentele unui vector; ele corespund, prin urmare, reprezentării F_{2u}, după care se transformă în grupul O_h componentele vectorilor. Reprezentarea F_{2g} corespunde frecvenței limită, triplu degenerate, a oscilațiilor optice[2].

La deplasarea din punctul $\mathbf{k}=0$ degenerarea oscilațiilor optice, în general, se ridică. În funcție de simetrie, mărimea despicării poate varia (în vecinătatea punctului $\mathbf{k}=0$) ca o funcție omogenă de gradul unu sau doi în raport cu componentele vectorului $\mathbf{k}$. Criteriul corespunzător se obține ușor pe baza teoriei cuantice a perturbațiilor. Hamiltonianul oscilațiilor rețelei cu vector de undă mic $\mathbf{k}=\delta\mathbf{k}$ are forma $\hat{H}_0+\hat{\gamma}\,\delta\mathbf{k}$, unde $\hat{H}_0$ este hamiltonianul de oscilație la $\mathbf{k}=0$, iar $\hat{\gamma}$ un anumit operator vectorial; termenul $\hat{\gamma}\,\delta\mathbf{k}$ joacă rolul perturbației care produce despicarea. Mărimea despicării va fi de ordinul întîi în $\delta\mathbf{k}$ dacă operatorul $\hat{\gamma}$ are elemente de matrice diferite de zero, pentru tranzițiile între stările corespunzătoare uneia și aceleași frecvențe degenerate de vibrație; în caz contrar despicarea va fi de ordinul doi în $\delta\mathbf{k}$. În acest caz trebuie luat în considerare faptul că operatorul $\hat{\gamma}$ este impar în raport cu inversarea timpului; aceasta rezultă din faptul că vectorul $\delta\mathbf{k}$ este impar, iar produsul $\hat{\gamma}\,\delta\mathbf{k}$ (ca orice hamiltonian) trebuie să fie invariant la inversarea timpului. Astfel, soluția problemei puse se reduce la explicitarea regulii de selecție pentru elementele de matrice diagonale (după frecvențe) ale operatorului vectorial, impare în raport cu inversarea timpului (v. vol. III, § 97). Dacă degenerarea frecvențelor corespunde unei reprezentări ireductibile oarecare D, atunci această regulă se reduce la determinarea părții antisimetrice din descompunerea produsului direct al lui D cu ea însăși: $\{D^2\}$; există elemente de matrice diferite de zero dacă această descompunere conține părți care se transformă ca componentele unui vector.

Descompunerea va fi de ordinul doi în $\delta\mathbf{k}$ dacă grupul punctual de simetrie al rețelei (clasa cristalină) conține un centru de inversie; aceasta este evident din faptul că baza pătratică a reprezentării $\{D^2\}$ este pară în raport cu inversia, în timp ce componentele vectorului își schimbă semnul la această transformare. Dacă, însă, clasa cristalină nu conține inversia, atunci există două cazuri. Astfel, pentru clasa cristalină O produsele antisimetrice ale reprezentărilor ireductibile din produsul direct cu ea însăși ale reprezentării bidimensionale E și ale reprezentărilor tridimensionale F_1 și F_2^3 sînt

$$\{E^2\}=A_2,\ \{F_1^2\}=\{F_2^2\}=F_1+F_2.$$

Componentele vectorilor se transformă după F_1; din acest motiv despicarea frecvențelor dublu degenerate va fi de ordinul doi, iar a celor triplu degenerate de ordinul unu în $\delta\mathbf{k}$.

---

[1] Grupul punctual $\mathbf{O}_h$ poate fi privit ca produsul direct $\mathbf{O}\times\mathbf{C}_i$ sau $\mathbf{T}_d\times\mathbf{C}_i$; aici folosim a doua descompunere. În concordanță cu aceasta, construim reprezentările ireductibile ale grupului $\mathbf{O}_h$ din cele ale grupului $\mathbf{T}_d$. În particular, reprezentările F_{2g} și F_{2u} ale grupului punctual $\mathbf{O}_h$ se obțin din reprezentarea F_2 a grupului $\mathbf{T}_d$, deosebindu-se una de alta numai prin paritatea în raport cu inversia (v. III, § 95).

[2] Frecvența limită a oscilațiilor acustice este întotdeauna degenerată: caracterul macroscopic al acestor oscilații duce la valoarea unică $\omega=0$ pentru toate trei ramurile, chiar dacă aceasta nu corespunde cerințelor de simetrie. În acest caz degenerarea respectivă este „accidentală".

[3] Pentru notarea reprezentărilor ireductibile ale grupurilor punctuale v. vol. III, § 95.

Să ne întoarcem acum la oscilațiile cu vector de undă diferit de zero. Clasificarea lor, în cazul grupurilor spațiale simorfice, se face exact în același mod ca și în cazul descris mai înainte pentru $k=0$. Reprezentările inductibile mici coincid aici cu reprezentările ireductibile ale grupului punctual de simetrie a vectorului k, iar pentru găsirea reprezentării oscilatorii mici trebuie examinați numai atomii dintr-o celulă elementară.

Să demonstrăm acest procedeu pe cazul oscilațiilor optice ale rețelei diamantului. Rețelei Bravais cu fețe centrate a acestei structuri îi corespunde o rețea reciprocă cubică cu volum centrat. În punctul $k=0$ (vîrful celulei cubice) simetria proprie a vectorului de undă este O_h și există (așa cum s-a explicat mai sus) o frecvență triplu degenerată a oscilațiilor optice, care corespunde reprezentării F_{2g}; caracterele acestei reprezentări sînt[1]

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma'$	$6S_4$	I	$8S_6$	3σ	$6C_2'$	$6C_4$
F_{2g}:	3	0	−1	1	−1	3	0	−1	1	−1

Să urmărim despicarea acestei frecvențe pe măsura îndepărtării de punctul $k=0$.

La deplasarea pe direcția diagonalei spațiale a celulei cubice vectorul k va avea simetria C_{3v}. În raport cu acest grup, reprezentarea care corespunde celor trei coordonate oscilatorii este reductibilă

E	$2C_3$	$3\sigma'$
3	0	$1=E+A_1$,

adică frecvența triplu degenerată se despică într-o frecvență dublu degenerată și una nedegenerată. Același gen de despicare are loc și dacă deplasarea se face după una din muchiile celulei cubice, caz în care simetria vectorului de undă este C_{4v}

E	C_2	$4C_4$	2σ	$2\sigma'$
3	−1	−1	−1	$1=E+B_2$.

La deplasarea după o diagonală a unei fețe a celulei cubice, simetria proprie a vectorului k coboară la C_{2v} și ridicarea degenerării este totală

E	C_2'	σ	σ'
3	1	−1	$1=A_1+A_2+B_2$.

Pentru rețelele cristaline ale grupurilor spațiale nesimorfice procedeul de clasificare a oscilațiilor normale este mult mai complicat și nu ne vom opri asupra lui[2].

---

[1] Mai întîi sînt scrise elementele de simetrie ale grupului punctual T_d și apoi elementele care se obțin din acestea prin înmulțirea cu inversia I. Elementele $3C_2$ sînt rotații de unghi π în jurul axei ce trece prin muchia celulei cubice, $6C_2$ — rotații de unghi π în jurul diagonalelor fețelor celulei cubice; $6\sigma'$ — reflexii în plane ce trec prin muchii opuse ale celulei cubice; 3σ — reflexii în plane care coincid cu fețele celulei.

[2] Exemple care se referă la aceste grupuri pot fi găsite în cartea indicată la pag. 381 a lui *G. L. Bir* și *G. E. Pikus*.

§ 137. Structuri cu periodicitate uni- și bidimensională

Caracteristica solidelor cristaline este faptul că funcția densitate $\rho(x, y, z)$ este o funcție periodică în toate trei variabilele și această periodicitate se extinde în toate trei direcțiile. Să examinăm acum posibilitatea existenței în natură a unor corpuri la care funcția densitate ar fi periodică numai în una sau două direcții (*R. Peierls*, 1934; *L. D. Landau*, 1937).

Astfel, corpul cu $\rho=\rho(x)$ poate fi privit ca fiind format din straturi paralele, așezate unele peste altele (perpendiculare pe axa x), în fiecare din ele atomii fiind așezați dezordonat. Pentru $\rho=\rho(x, y)$ atomii ar fi așezați dezordonat după o dreaptă (paralelă cu axa z), în timp ce fiecare linie ar fi așezată în mod regulat în raport cu celelalte linii.

Pentru studiul problemei puse să examinăm deplasările pe care le suferă micile părți din corp ca rezultat al fluctuațiilor termice. Este clar că dacă aceste deplasări ar putea fi oricît de mari ele ar duce automat la pierderea proprietăților presupuse ale funcției ρ și deci ar contrazice ipoteza de bază. Cu alte cuvinte, se pot realiza numai acele structuri, pentru care deplasarea medie rămîne finită oricît de mari ar fi dimensiunile corpului.

Să arătăm mai întîi că această condiție este îndeplinită pentru un cristal obișnuit. Să notăm cu $\mathbf{u}(x, y, z)$ vectorul deplasării fluctuante a unei mici părți din cristal din jurul punctului x, y, z și să o scriem sub forma seriei Fourier

$$\mathbf{u}=\sum_{\mathbf{k}}\mathbf{u}_{\mathbf{k}}e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \tag{137.1}$$

unde componentele lui $\mathbf{k}$ pot fi atît pozitive cît și negative, iar coeficienții $\mathbf{u}_{\mathbf{k}}$ sînt legați prin relația $\mathbf{u}_{-\mathbf{k}}=\mathbf{u}_{\mathbf{k}}^*$, care rezultă din faptul că $\mathbf{u}$ este real. În dezvoltarea (137.1) vor fi prezenți numai termeni cu vectori de undă nu oricît de mari ($k\lesssim 1/d$), unde d sînt dimensiunile liniare ale părții ce se deplasează). Vom examina fluctuațiile la temperatură constantă; probabilitatea apariției lor se determină cu formula

$$w\sim\exp\left(-\Delta F_n/T\right) \tag{137.2}$$

unde

$$\Delta F_t=\int(F-\bar{F})\mathrm{d}V \tag{137.3}$$

este variația energiei libere totale a corpului la fluctuație, iar F înseamnă energia liberă raportată la unitatea de volum (compară cu (116.7)).

Pentru calculul lui ΔF_t trebuie să dezvoltăm diferența $F-\bar{F}$ după puterile deplasărilor. În această dezvoltare apar numai derivatele lui $\mathbf{u}(x, y, z)$ deoarece diferența $F-\bar{F}$ se anulează la $\mathbf{u}=$const., ceea ce corespunde unei deplasări ca întreg a corpului. Mai departe este evident că în dezvoltare nu pot apare termeni liniari în derivate: în caz contrar, F nu ar putea avea un minim la $\mathbf{u}=0$. Mai departe, ca urmare a faptului că vectorii de undă $\mathbf{k}$ sînt mici, în dezvoltarea energiei libere ne putem limita la termenii pătratici în derivatele de ordinul întîi ale lui $\mathbf{u}$, neglijînd astfel termenii care conțin derivate superioare. Ca rezultat găsim că ΔF_t trebuie să aibă forma

$$\Delta F_t=\frac{1}{2}V\sum_{\mathbf{k}}u_{i\mathbf{k}}u_{l\mathbf{k}}^*\varphi_{il}(k_x, k_y, k_z) \tag{137.4}$$

unde elementele tensorului real φ_{il} (i, l sînt indici tensoriali după care se face sumare) sînt funcții pătratice de componentele vectorului $\mathbf{k}$[1].

Conform formulei (111.9) găsim de aici pentru valorile pătratice medii ale componentelor Fourier ale fluctuațiilor vectorului deplasare

$$\langle u_{i\mathbf{k}} u^*_{l\mathbf{k}} \rangle = \frac{T}{V} \varphi^{-1}_{il}(k_x, k_y, k_z), \quad \langle u_{i\mathbf{k}} u_{l\mathbf{k}'} \rangle = 0 \text{ pentru } \mathbf{k}' \neq -\mathbf{k} \qquad (137.5)$$

unde φ^{-1}_{il} sînt componentele tensorului invers[2] lui φ_{il}. În scopul celor ce urmează, vom prezenta această expresie sub forma

$$\langle u_{i\mathbf{k}} u^*_{l\mathbf{k}} \rangle = \frac{T}{V} \frac{A_{il}(\mathbf{n})}{k^2} \qquad (137.6)$$

unde mărimile A_{il} depind numai de direcția vectorului $\mathbf{k}$($\mathbf{n}=\mathbf{k}/k$). Valoarea medie $\langle u_i u_l \rangle$ se obține din (137.6) prin sumare după $\mathbf{k}$; trecînd, ca de obicei, de la sumarea după $\mathbf{k}$ la integrare, obținem, de exemplu, pentru media pătratului vectorului deplasare

$$\langle u^2 \rangle = T \int \frac{A_{il}(n)}{k^2} \frac{\mathrm{d}^3 k}{(2\pi)^3} = T \int A_{il}(n) \frac{\mathrm{d}k\, \mathrm{d}o}{(2\pi)^3} \qquad (137.7)$$

Această integrală converge la limita inferioară ($\mathbf{k} \to 0$) ca prima putere[3] a lui k. Astfel, media pătratului fluctuației deplasării devine, așa cum și trebuie, o mărime finită, independentă de volumul corpului.

Să examinăm mai departe un corp a cărui funcție densitate este $\rho = \rho(x)$. Deoarece în direcția axelor y și z corpul are ρ=const., nici o deplasare în direcția acestor axe nu poate modifica funcția densitate și, de aceea, aceste direcții nu ne vor interesa. Trebuie deci să examinăm numai deplasarea u_x. Mai departe, se vede ușor că primele derivate $\partial u_x/\partial y$, $\partial u_x/\partial z$ în general nu pot apare în dezvoltarea energiei libere: dacă deplasăm corpul ca un întreg în direcția axei y sau z, aceste derivate se modifică, în timp ce energia liberă trebuie să rămînă constantă. În acest fel, în dezvoltarea lui $F - \bar{F}$ trebuie să examinăm următorii termeni pătratici în deplasări

$$\left(\frac{\partial u_x}{\partial x}\right)^2, \quad \frac{\partial u_x}{\partial x}\left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2}\right), \quad \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2}\right)^2$$

(derivatele în raport cu y și z trebuie să intre în mod simetric avînd în vedere completa simetrie în planul y, z). Substituind aceste expresii în (137.3) obținem termeni de forma

$$|u_{x\mathbf{k}}|^2 k_x^2, \quad |u_{x\mathbf{k}}|^2 k_x \varkappa^2, \quad |u_{x\mathbf{k}}|^2 \varkappa^4$$

unde $\varkappa^2 = k_x^2 + k_y^2$. Deși ultimele expresii conțin puteri mai înalte decît prima ale componentelor vectorului de undă, ele ar putea fi de același ordin de mă-

---

[1] Termenii cu produse de forma $u_{i\mathbf{k}} u_{l\mathbf{k}} \exp[i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\mathbf{r}]$ cu $\mathbf{k}' \neq -\mathbf{k}$ dispar la integrarea pe volum.

[2] Pentru stabilirea coeficientului numeric general în (137.5) trebuie luat în considerare faptul că fiecare produs $u_{i\mathbf{k}} u^*_{l\mathbf{k}}$ intră în (137.4) de două ori (cu $\pm\mathbf{k}$) dînd $2\mathrm{Re}(u_{i\mathbf{k}} u_{l\mathbf{k}})$, iar partea reală a produsului $u_{i\mathbf{k}} u_{l\mathbf{k}}$ este, ea însăși, suma a două produse independente.

[3] Reamintim că expresia integrandului, așa cum este scrisă, este valabilă la valori nu prea mari ale lui $\mathbf{k}$.

rime cu aceasta, deoarece despre mărimea relativă a lui k_x și $\varkappa$ nu se știe nimic de mai înainte.

În acest fel, variația energiei libere va avea forma

$$\Delta F_t = \frac{1}{2} V \sum_{\mathbf{k}} |u_{x\mathbf{k}}|^2 \varphi(k_x, \varkappa^2) \tag{137.8}$$

unde φ este o funcție pătratică în variabilele k_x și $\varkappa^2$. În locul lui (137.7) vom avea acum

$$\langle u_x^2 \rangle = T \int \frac{1}{\varphi(k_x, \varkappa^2)} \frac{\mathrm{d}^3 k}{(2\pi)^3} = \frac{T}{8\pi^2} \int \frac{\mathrm{d}k_x \, \mathrm{d}(\varkappa^2)}{\varphi(k_x, \varkappa^2)}. \tag{137.9}$$

Dar această integrală diverge logaritmic la $k \to 0$. Divergența mediei pătratului deplasării înseamnă că punctul la care se referă $\rho(x)$ se poate deplasa la distanțe foarte mari; cu alte cuvinte, densitatea $\rho(x)$ se „întinde" pe tot corpul, astfel că nici o funcție $\rho(x)$ (în afară de cea banală $\rho = \text{const.}$) nu este posibilă.

Considerații analoge în cazul $\rho = \rho(x, y)$ duc la următoarea expresie pentru media pătratului deplasării

$$\langle u_x^2 \rangle, \quad \langle u_y \rangle = \frac{T}{(2\pi)^3} \int \frac{\mathrm{d}k_x \, \mathrm{d}k_y \, \mathrm{d}k_z}{\varphi(k_x, k_y, k_z^2)} \tag{137.10}$$

unde, din nou, φ este o funcție pătratică de argumentele sale. Această integrală, așa cum se vede ușor, converge la limita inferioară, astfel că media pătratului fluctuației deplasării rămîne finită. În acest fel, un corp cu o astfel de structură ar putea, în principiu, exista; dacă astfel de corpuri există în natură încă nu se poate spune.

Pînă aici în acest paragraf a fost vorba de corpuri tridimensionale și s-a presupus numai că atomii sînt așezați periodic în două dimensiuni (sau într-una). Să examinăm acum problema posibilității așezării ordonate a atomilor pe o anumită suprafață[1]. Analogul bidimensional al structurilor cristaline obișnuite ar fi un strat, în care atomii sînt așezați regulat în nodurile unei rețele plane. Această așezare a atomilor ar putea fi descrisă de funcția densitate $\rho(x, y)$ (care acum are un alt sens fizic decît în cazul precedent, deoarece se examinează numai atomii care se află pe suprafața $z = \text{const.}$). Se vede ușor, totuși, că fluctuațiile termice „distrug" un astfel de cristal, astfel că singura posibilitate este $\rho = \text{const.}$ Într-adevăr, valoarea medie a produsului componentelor deplasării fluctuante $\mathbf{u}$ (în planul x, y) se determină din nou cu formulele (137.6-7), cu singura deosebire că integrarea se face acum numai în spațiul k bidimensional

$$\langle u_i u_l \rangle = T \int \frac{A_{il}(\mathbf{n})}{k^2} \frac{\mathrm{d}k_x \, \mathrm{d}k_y}{(2\pi)^2} \tag{137.11}$$

și integrala diverge logaritmic pentru $k \to 0$.

În legătură cu acest rezultat este necesar să facem următoarele observații. Riguros vorbind, rezultatul obținut ne spune numai că deplasarea fluc-

[1] Astfel de situații se întîlnesc în cazul straturilor moleculare adsorbite la suprafața de separare a două faze izotrope (v. § 159).

tuantă tinde către infinit pe măsură ce dimensiunile (aria) sistemului bidimensional cresc nelimitat (ceea ce permite examinarea cazului unor valori oricît de mici ale vectorului de undă). Avînd, însă, în vedere divergența lentă (logaritmică) a integralei, dimensiunile stratului pentru care fluctuațiile rămîn încă mici pot fi destul de mari[1]. În astfel de cazuri, stratul de dimensiuni finite ar putea prezenta proprietăți „cristaline" și pentru un astfel de strat am putea vorbi de o rețea bidimensională. Vom vedea în paragraful următor că aceste proprietăți ale sistemului bidimensional se amplifică pe măsură ce temperatura scade.

§ 138. Funcția de corelație a sistemelor bidimensionale

Expresia (137.11) determină media pătratului fluctuației deplasării în orice punct al unui sistem cristalin bidimensional. O înțelegere mai profundă a proprietăților acestor sisteme poate fi obținută dacă examinăm funcția de corelație a fluctuațiilor din puncte diferite ale sistemului.

Observăm mai întîi că la $T=0$ rețeaua bidimensională ar putea exista la orice dimensiuni: divergența integralei (137.11) este legată direct de fluctuațiile termice ($T\neq 0$); fie $\rho_0(\mathbf{r})$ funcția densitate[2] a acestui sistem la $T=0$. Să determinăm acum funcția de corelație a fluctuațiilor densității la temperaturi finite, însă suficient de mici (mici în comparație cu temperatura Debye). În aceste condiții, în rețea sînt excitate numai oscilațiile de lungime de undă mare; cu alte cuvinte, variația funcției densitate se determină numai prin fluctuații de lungime de undă mare.

Fie $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ deplasarea fluctuantă a atomului din punctul $\mathbf{r}$ al rețelei. Dacă funcția $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ variază puțin la distanțe de ordinul constantei rețelei (ceea ce corespunde fluctuațiilor de vector de undă mic, care ne interesează), atunci variația densității în fiecare punct al spațiului poate fi privită ca o simplă deplasare a rețelei cu o distanță egală cu mărimea locală a vectorului deplasare. Cu alte cuvinte, densitatea fluctuantă poate fi scrisă ca $\rho(\mathbf{r})=\rho_0[\mathbf{r}-\mathbf{u}(\mathbf{r})]$, iar corelația fluctuațiilor ei în punctele $\mathbf{r}_1$ și $\mathbf{r}_2$ se determină prin valoarea medie

$$\langle\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)\rangle=\langle\rho_0[\mathbf{r}_1-\mathbf{u}(\mathbf{r}_1)]\rho_0[\mathbf{r}_2-\mathbf{u}(\mathbf{r}_2)]\rangle. \tag{138.1}$$

Dezvoltăm funcția periodică $\rho_0(\mathbf{r})$ în serie Fourier [compară cu (133.2)]

$$\rho_0(\mathbf{r})=\bar{\rho}+\sum_{\mathbf{b}\neq 0}\rho_{\mathbf{b}}e^{i\mathbf{b}\mathbf{r}} \tag{138.2}$$

unde $\mathbf{b}$ sînt vectorii rețelei reciproce (plane); din sumă am separat termenul constant $\bar{\rho}$. Prin substituirea acestor serii în (138.1) și mediere, termenii care conțin produsele $\rho_{\mathbf{b}}\rho_{\mathbf{b}'}$ cu $\mathbf{b}'\neq -\mathbf{b}$, așa cum se va vedea mai jos, dispar. Produsele cu $\mathbf{b}'=-\mathbf{b}$ dau în (138.1) contribuția

$$|\rho_{\mathbf{b}}|^2\exp[i\mathbf{b}(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)]\langle\exp[-i\mathbf{b}(\mathbf{u}_1-\mathbf{u}_2)]\rangle \tag{138.3}$$

[pentru prescurtare am notat $\mathbf{u}(\mathbf{r}_1)=\mathbf{u}_1$, $\mathbf{u}(\mathbf{r}_2)=\mathbf{u}_2$].

---

[1] Același lucru se poate spune și în cazul corpurilor tridimensionale cu periodicitate unidimensională, pentru care integrala (137.9) diverge logaritmic.

[2] Aici și în cele ce urmează în paragraful de față $\mathbf{r}=(x, y)$ este raza vectoare în planul sistemului.

Distribuția de probabilitate pentru fluctuațiile vectorului deplasare este dată de formula (137.2) în care ΔF_t este o funcțională pătratică de $\mathbf{u}(\mathbf{r})$. Dacă privim valorile lui $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ în diferitele puncte (discrete) ale spațiului ca fluctuații diferite ale mărimilor $x_a (a=1, 2, \ldots)$, atunci aceasta înseamnă că distribuția probabilității pentru acestea este gaussiană. În acest caz putem folosi pentru mediere în (138.3) formula

$$\langle \exp(\alpha_a x_a) \rangle = \exp\left(\frac{1}{2}\alpha_a \alpha_b \langle x_a x_b \rangle\right)$$

(v. problema la § 111), ceea ce ne dă

$$\langle \exp[-ib(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2)] \rangle = \exp\left(-\frac{1}{2} b_i b_l \chi_{il}\right) \tag{138.4}$$

unde

$$\chi_{il}(\mathbf{r}) = \langle (u_{i1} - u_{i2})(u_{l1} - u_{l2}) \rangle = 2\langle u_i u_l \rangle - \langle u_{i1} u_{l2} \rangle - \langle u_{i2} u_{l1} \rangle$$

($\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$). Rămîne acum să înlocuim pe $\mathbf{u}_1$ și $\mathbf{u}_2$ cu dezvoltarea (137.1). În acest scop observăm că valoarea medie $\langle u_{ik} u_{lk} \rangle$ este egală cu zero pentru $k' \neq -k$, iar pentru $k' = -k$ este dată de expresia (137.11) și obținem

$$\chi_{il}(\mathbf{r}) = T \int \frac{A_{il}(\mathbf{n})}{k^2} 2(1 - \cos \mathbf{kr}) \frac{dk_x dk_y}{(2\pi)^2}. \tag{138.5}$$

Această integrală converge la k mic, deoarece factorul $(1 - \cos \mathbf{kr}) \sim k^2$ la $k \to 0$[1]. La valori mari ale lui k integrala diverge logaritmic. Această divergență este legată numai de inaplicabilitatea acestei aproximații la k mare: pentru $k \gtrsim k_{max}$, $\hbar c k_{max} \sim T$ (c fiind viteza sunetului; v. § 110) fluctuația încetează să mai fie clasică (la temperaturi joase această condiție se strică din nou, deoarece $k \ll 1/a$, a fiind constanta rețelei). Observînd, de asemenea, că pentru k mare termenul cu factorul rapid oscilant $\cos \mathbf{kr}$ din integrand poate fi omis, găsim

$$\chi_{il}(\mathbf{r}) = \frac{T}{\pi} \bar{A}_{il} \ln (k_{max} r) \tag{138.6}$$

(bara de pe $\bar{A}_{il}$ înseamnă medierea după direcțiile vectorului k în plan).

Funcția de corelație căutată se poate acum obține substituind (138.6) în (138.3-4) și sumînd după b; legea asimptotică de descreștere a acestei funcții cu distanța r se determină prin termenul sumei care descrește cel mai puțin rapid

$$\langle \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \rangle - \bar{\rho}^2 \sim \frac{1}{r^{T\alpha_b}} \cos \mathbf{br}, \qquad \alpha_b = \frac{1}{2\pi} b_i b_l \bar{A}_{il} \tag{138.7}$$

unde pentru b trebuie să o luăm pe aceea dintre perioadele fundamentale ale rețelei pentru care mărimea α_b are valoarea cea mai mică.

În acest fel, în rețeaua bidimensională funcția de corelație deși tinde către zero pentru $r \to \infty$ (spre deosebire de cazul tridimensional, cînd tinde

[1] Relativ la apariția acestui factor observăm că el este rezultatul egalității $\mathbf{b}' = -\mathbf{b}$ în (138.3). Ne convingem ușor că pentru $\mathbf{b}' \neq -\mathbf{b}$ reducerea în expresia de sub integrală nu are loc și integrala diverge. Deoarece aceste integrale intră la exponent [conform cu (138.4)], această divergență anulează contribuția corespunzătoare la funcția de corelație.

către o constantă) această tindere spre zero se face după o lege putere, iar scăderea este cu atît mai lentă cu cît temperatura este mai scăzută[1].

Calcule analoge, deși mult mai complicate, duc la o lege de același tip și pentru funcția de corelație în sisteme tridimensionale cu funcție de densitate $\rho(x)$.

Pentru comparație reamintim că în lichidul obișnuit funcția de corelație descrește mult mai rapid, după o lege exponențială (v. § 116).

§ 139. Simetria în raport cu orientarea moleculelor

Condiția $\rho = \text{const.}$ este necesară, dar nu și suficientă pentru ca corpul să fie izotrop. Aceasta rezultă clar din următorul exemplu. Să ne reprezentăm un corp compus din molecule alungite, a căror poziție în spațiu (centrul de masă) este egal de probabilă, dar axele lor sînt orientate cu predilecție într-o singură direcție. Este clar că un astfel de corp este anizotrop, cu toate că pentru toți atomii care intră în moleculă avem $\rho = \text{const.}$

Proprietatea de simetrie despre care este vorba poate fi formulată ca o corelație reciprocă între pozițiile diferiților atomi. Fie $\rho_{12} dV_2$ probabilitatea de a găsi atomul 2 în elementul de volum dV_2 la o poziție dată a atomului 1 (aici este vorba despre atomi de tipuri diferite); ρ_{12} este funcție de coordonatele $\mathbf{r}_1$ și $\mathbf{r}_2$ ale celor doi atomi și proprietățile de simetrie ale acestei funcții determină simetria corpului (pentru care $\rho = \text{const.}$).

Faptul că funcția densitate ρ este constantă, înseamnă că deplasarea relativă a părților corpului (fără a modifica volumul) nu va duce la modificarea stării de echilibru a corpului, adică la modificarea mărimilor termodinamice. Această proprietate o au lichidele (ca și gazele). De aceea, corpul cu $\rho = \text{const.}$ și cu funcția de corelație anizotropă ρ_{12} reprezintă o categorie determinată de *cristale lichide*, care sînt corpuri anizotrope ce curg. Din punct de vedere mai intuitiv, un cristal lichid este un corp cu o distribuție anizotropă a moleculelor referitor la orientarea lor în spațiu.

Din punct de vedere al simetriei acestei distribuții sînt posibile două cazuri. În unul dintre ele (așa-numitele *cristale lichide nematice*) funcția de corelație depinde numai de diferența $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$; la variația lungimii vectorului $\mathbf{r}_{12}$, orientarea sa conservîndu-se, funcția de corelație nu prezintă nici o periodicitate (deși pot exista oscilații care se amortizează pe măsură ce $\mathbf{r}_{12}$ crește). Cu alte cuvinte, această funcție nu are o simetrie la translații și grupul său de simetrie se poate compune numai din rotații și reflexii, adică reprezintă un grup punctual oarecare. Din punct de vedere pur geometric, acesta ar putea fi oricare din grupurile punctuale, cu axe de simetrie de ordin arbitrar. Totuși, toate cristalele lichide nematice au axe de simetrie complete, ambele direcții ale acestor axe fiind echivalente. Aceste proprietăți le au grupurile[2] punctuale $C_{\infty h}$, D_{∞}, $D_{\infty h}$. Vom vedea, totuși, în paragraful următor că simetria D_{∞} (care nu conține nici un plan de simetrie) duce la instabilitatea

[1] Funcția de corelație de acest tip a fost găsită de Rice (*T. M. Rice*, 1965) pentru un alt obiect bidimensional (supraconductorul bidimensional), iar pentru rețeaua bidimensională de V. L. Berezinski (1971).

[2] În celelalte grupuri cu simetrie axială (C_{∞}, $C_{\infty v}$) cele două direcții ale axei de simetrie nu sînt echivalente. Astfel de cristale lichide ar fi, în general, piroelectrice.

stării cristalului lichid și, ca rezultat, la apariția automată a unei a doua „structuri periodice — structură caracteristică unei a doua categorii de cristale lichide, așa-numitele *cristale lichide colesterice.*

Pe lîngă cele două categorii, enumerate mai sus, există și alte substanțe lichide anizotrope cu structura în straturi, care formează grupul cristalelor lichide *smectice.* Astfel, unele din acestea reprezintă corpuri cu funcția densitate $\rho(x)$, periodică numai într-o direcție. Astfel de corpuri pot fi reprezentate ca fiind formate din straturi plane care se pot deplasa liber unul față de altul, situate la aceleași distanțe unele de altele. În fiecare din straturi moleculele sînt orientate ordonat, dar poziția centrelor lor de masă este întîmplătoare.

În § 137 s-a arătat că structurile cu periodicitate unidimensională ale funcției densitate sînt distruse de către fluctuațiile termice. Totuși, divergența acestor fluctuații este numai logaritmică, deși aceasta exclude posibilitatea periodicității unidimensionale la distanțe oricît de mari, dar nu exclude (așa cum s-a observat la sfîrșitul § 137) posibilitatea existenței ei în porțiuni macroscopice ale corpului.

În sfîrșit, reamintim că în lichidele izotrope există două tipuri diferite de simetrie. Dacă lichidul constă dintr-o substanță care nu are stereoizomeri, atunci el este complet simetric nu numai în raport cu rotațiile de unghi arbitrar în jurul unei axe arbitrare, ci și față de reflexiile în plane arbitrare; cu alte cuvinte grupul său de simetrie este grupul total al rotațiilor în jurul punctelor care sînt și centre de simetrie (grupul K_h). Dacă substanța are două forme stereoizometrice, iar lichidul conține molecule ale ambilor izomeri în cantități diferite, atunci lichidul nu poate avea centru de simetrie (și, de aceea, nu poate avea simetrie la reflexia în plane); grupul său de simetrie va fi simplu grupul total de simetrie din jurul unui punct (grupul K).

§ 140. Cristale lichide nematice și colesterice

Simetria de orientare a cristalelor lichide nematice este uniaxială: în fiecare punct al lichidului există numai o singură direcție de orientare a moleculelor, direcția axei de simetrie axială. De aceea, starea macroscopică a unui astfel de corp poate fi descrisă dacă se dă în fiecare punct un vector unitar $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, care determină direcția indicată; acest vector se numește *director.* În starea de echilibru complet corpul este omogen, adică $\mathbf{n}=\text{const}$. Distribuțiile neomogene $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ descriu diferitele stări deformate ale cristalului lichid.

La o deformație macroscopică $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ variază lent cînd trecem de la un punct la altul al corpului (dimensiunile caracteristice ale deformației fiind mari în comparație cu dimensiunile moleculare). De aceea, derivatele funcției $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ în raport cu coordonatele sînt mici, de ordin de mărime cu atît mai mic cu cît este mai mare ordinul derivatei. Reprezentînd energia liberă totală a cristalului lichid deformat (la temperatură dată) sub forma integralei $F_t = \int F\,dV$, vom dezvolta densitatea energiei libere F după derivatele funcției $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, (*C. W. Oseen*, 1933; *F. C. Frank*, 1958).

Dezvoltarea mărimii scalare F nu poate conține decît combinații scalare ale componentelor vectorului $\mathbf{n}$ și ale derivatelor sale. Există în total două combinații scalare, liniare în raport cu derivatele de ordinul întîi; scalarul adevărat $\operatorname{div}\mathbf{n}$ și pseudoscalarul $\mathbf{n}\operatorname{rot}\mathbf{n}$. Prin integrare pe tot volumul

primul dintre ei se transformă în integrală pe suprafața corpului și, în acest fel, este neesențial pentru proprietățile de volum ale corpului.

Scalarii reali, pătratici în derivatele de ordinul întîi, se pot obține scriind tensorul de ordinul patru

$$\frac{\partial n_k}{\partial x_i}\frac{\partial n_l}{\partial x_m}$$

și formînd din el scalari pe calea contracției după perechi de indici sau prin înmulțirea cu componentele vectorului n. Pentru aceasta trebuie să ținem cont că vectorul n este unitar și avem

$$\frac{\partial}{\partial x_i}\mathbf{n}^2 = 2n_k\frac{\partial n_k}{\partial x_i} = 0.$$

Pe această cale găsim invarianții

$$[(\mathbf{n}\nabla)\mathbf{n}]^2,\quad \frac{\partial n_k}{\partial x_i}\frac{\partial n_k}{\partial x_i},\quad (\operatorname{div}\mathbf{n})^2,\quad \frac{\partial n_k}{\partial x_i}\frac{\partial n_i}{\partial x_k}.$$

Dar ultimii doi se deosebesc unul de altul numai printr-o divergență

$$\frac{\partial n_i}{\partial x_i}\frac{\partial n_k}{\partial x_k} - \frac{\partial n_k}{\partial x_i}\frac{\partial n_i}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial x_i}\left(n_i\frac{\partial n_k}{\partial x_k} - n_k\frac{\partial n_i}{\partial x_k}\right),$$

astfel că contribuția lor la energia liberă totală diferă numai printr-o integrală pe suprafața corpului, integrală care nu ne interesează (*I. L. Ericksen*, 1962). Invariantul[1]

$$\frac{\partial n_k}{\partial x_i}\frac{\partial n_k}{\partial x_i} = (\mathbf{n}\operatorname{rot}\mathbf{n})^2 + (\operatorname{div}\mathbf{n})^2$$

și ca mărime independentă poate fi aleasă expresia $(\mathbf{n}\operatorname{rot}\mathbf{n})^2$. În sfîrșit, putem construi pseudoscalarul pătratic, în derivatele de ordinul unu[2]: $(\mathbf{n}\operatorname{rot}\mathbf{n})\operatorname{div}\mathbf{n}$.

De același ordin de mărime sînt scalarii liniari în derivatele de ordinul doi; totuși, toate aceste mărimi se reduc la termeni pătratici în derivatele de ordinul unu dacă se face o integrare prin părți.

În acest fel, ajungem la următoarea expresie pentru energia liberă totală a cristalului lichid

$$F = F_0 + b\mathbf{n}\operatorname{rot}\mathbf{n} + \frac{a_1}{2}(\operatorname{div}\mathbf{n})^2 + \frac{a_2}{2}(\mathbf{n}\operatorname{rot}\mathbf{n})^2 + \frac{a_3}{2}((\mathbf{n}\nabla)\mathbf{n})^2 + a_{12}(\mathbf{n}\operatorname{rot}\mathbf{n})\operatorname{div}\mathbf{n} \qquad (140.1)$$

unde b, a_1, a_2, a_3, a_{12} sînt constante (funcții de temperatură).

Așa cum s-a arătat în paragraful precedent, în toate categoriile de cristale lichide cunoscute, direcțiile $\mathbf{n}$ și $-\mathbf{n}$ sînt echivalente; pentru ca această proprietate să aibă loc trebuie ca $a_{12}=0$. Mai departe, dacă printre elementele de simetrie ale cristalului există și plane, atunci trebuie să avem $b=0$. Într-adevăr, deoarece $\mathbf{n}\operatorname{rot}\mathbf{n}$ este pseudoscalar, iar energia liberă este un scalar real, pseudoscalar trebuie să fie și coeficientul b. Dar mediul care are un plan

[1] De acest lucru ne putem convinge ușor scriind expresia pe componente și alegînd una din axe (axa 2) după direcția lui $\mathbf{n}$ în punctul respectiv al spațiului (în acest caz $\partial n_2/\partial x_i = 0$).

[2] Produsul $((\mathbf{n}\nabla)\mathbf{n})\operatorname{rot}\mathbf{n}=0$, deoarece din $\nabla\mathbf{n}^2=0$ rezultă că $(\mathbf{n}\nabla)\mathbf{n} = -[\mathbf{n}\operatorname{rot}\mathbf{n}]$.

de simetrie nu poate fi caracterizat prin mărimi pseudoscalare, deoarece reflexia în plan ar duce la egalitatea $b=-b$. Astfel, energia liberă a cristalului lichid nematic este

$$F=F_0+\frac{a_1}{2}(\operatorname{div}\mathbf{n})^2+\frac{a_2}{2}(\mathbf{n}\operatorname{rot}\mathbf{n})^2+\frac{a_3}{2}((\mathbf{n}\nabla)\mathbf{n})^2. \qquad (140.2)$$

Toți cei trei coeficienți a_1, a_2, a_3 trebuie să fie pozitivi. Atunci starea de echilibru corespunde lui $\mathbf{n}=\text{const}$.

Dacă, însă, cristalul lichid nu are plan de simetrie, atunci $b\neq 0$[1]. În acest caz vom transcrie (140.1) (cu $a_{12}=0$) sub forma

$$F=F_0+\frac{a_1}{2}(\operatorname{div}\mathbf{n})^2+\frac{a_2}{2}(\mathbf{n}\operatorname{rot}\mathbf{n}+q_0)^2+\frac{a_3}{2}((\mathbf{n}\nabla)\mathbf{n}^2. \qquad (140.3)$$

unde $q_0=b/a_2$ (iar constanta $-b^2/2a_2$ a fost inclusă în F_0). Starea de echilibru a unei astfel de substanțe corespunde distribuției vectorului director, pentru care

$$\operatorname{div}\mathbf{n}=0,\quad (\mathbf{n}\nabla)\mathbf{n}=0,\quad \mathbf{n}\operatorname{rot}\mathbf{n}=-q_0.$$

Aceste ecuații au soluția

$$n_x=0,\quad n_y=\cos q_0x,\quad n_z=\sin q_0x. \qquad (140.4)$$

Această structură (care corespunde cristalelor lichide colesterice) poate fi reprezentată ca rezultatul răsucirii în jurul axei x a mediului nematic, orientat inițial cu $\mathbf{n}=\text{const}$. într-o direcție în planul y, z. Simetria de orientare a cristalului colesteric devine periodică după o direcție (axa x) în spațiu (astfel că funcția de corelație $\rho_{12}=\rho_{12}(x, \mathbf{r}_{12})$. Vectorul $\mathbf{n}$ se rotește pînă la o poziție echivalentă după fiecare interval de lungime $2\pi/q_0$ pe axa x; dar deoarece direcțiile $\mathbf{n}$ și $-\mathbf{n}$ sînt echivalente, perioada reală de repetare a structurii este π/q_0. Despre structura aceasta se spune că este *elicoidală*.

Se înțelege că teoria prezentată este adevărată numai dacă perioada structurii elicoidale este mare în comparație cu dimensiunile moleculare. Această condiție este îndeplinită în cristalele lichide colesterice (unde perioada $\pi/q_0\sim 10^{-5}$ cm).

§ 141. Fluctuații în cristale lichide

Să examinăm acum fluctuațiile direcției directorului $\mathbf{n}$ în cristalele lichide nematice (*P. G. de Gennes*, 1968).

Să reprezentăm $\mathbf{n}$ sub forma $\mathbf{n}=\mathbf{n}_0+\boldsymbol{\nu}$, unde $\mathbf{n}_0\equiv\bar{\mathbf{n}}$ este constant în tot volumul după direcția de echilibru, iar $\boldsymbol{\nu}\equiv\Delta\mathbf{n}$ este abaterea fluctuantă de la această valoare. Deoarece $\mathbf{n}^2=\mathbf{n}_0^2=1$, rezultă că $\mathbf{n}_0\boldsymbol{\nu}\approx 0$, adică vectorul $\boldsymbol{\nu}$ este perpendicular pe $\mathbf{n}_0$. Corespunzător ca aceasta, funcția de corelație a fluctuațiilor

$$\langle\nu_\alpha(\mathbf{r}_1)\nu_\beta(\mathbf{r}_2)\rangle \qquad (141.1)$$

[1] O astfel de simetrie o poate avea cristalul lichid format dintr-o substanță stereoizomerică, cu molecule asimetrice la oglindire (acesta este cazul tuturor cristalelor lichide colesterice) Cristalele formate din doi stereoizomeri diferiți ai aceleiași substanțe se deosbesc prin semnul lui b.

reprezintă un tensor de ordinul doi într-un plan perpendicular pe $\mathbf{n}_0$ (α, β sînt indici în acest plan). Într-un lichid omogen, dar anizotrop, această funcție depinde nu numai de mărimea, ci și de direcția vectorului $\mathbf{r}=\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1$.

O influență puternică asupra fluctuațiilor directorului o are cîmpul magnetic. Acest efect este legat de apariția în densitatea de energie liberă a cristalului lichid a termenului suplimentar de forma

$$F_{mag}=-\frac{\chi_a}{2}(\mathbf{nH})^2 \qquad (141.2)$$

care depinde de vectorul $\mathbf{n}$, dar nu și de derivatele sale, ca în (140.2)[1]. Dacă $\chi_a>0$, atunci direcția de echilibru a lui $\mathbf{n}$ coincide cu direcția cîmpului, iar dacă $\chi_a<0$, atunci n se află într-un plan perpendicular pe cîmp. Pentru precizare vom considera că $\chi_a>0$, astfel că $\mathbf{n}_0\|\mathbf{H}$. Atunci $(\mathbf{nH})^2\approx H^2(1-\mathbf{v}^2)$; omițînd termenul care nu depinde de $\mathbf{v}$, avem

$$F_{mag}=\frac{\chi_a}{2}H^2\mathbf{v}^2. \qquad (141.3)$$

Luînd pe F din (140.2) și (141.3) și păstrînd numai termenii de ordinul doi în $\mathbf{v}$, obținem următoarea expresie pentru variația energiei libere totale la fluctuații

$$\Delta F_t=\frac{1}{2}\int\left\{a_1(\operatorname{div}\mathbf{v})^2+a_2(\operatorname{rot}_x\mathbf{v})^2+a_3\left(\frac{\partial\mathbf{v}}{\partial x}\right)^2+\chi_a H^2\mathbf{v}^2\right\}dV \qquad (141.4)$$

(axa x a fost aleasă în direcția lui $\mathbf{n}_0$). Subliniem că prin folosirea expresiei (140.2) pentru energia cristalului deformat, ne-am limitat la examinarea fluctuațiilor cu lungimi de undă mari (în comparație cu dimensiunile moleculare).

Mai departe vom proceda la fel cum am făcut în § 116. Vom reprezenta mărimea fluctuantă $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ sub forma seriei Fourier în volumul V

$$\mathbf{v}=\sum_{\mathbf{k}}\mathbf{v}_{\mathbf{k}}e^{i\mathbf{kr}},\quad \mathbf{v}_{-\mathbf{k}}=\mathbf{v}_{\mathbf{k}}^{*}. \qquad (141.5)$$

După substituirea acestei serii, expresia (141.4) se descompune într-o sumă de termeni $(\Delta F_t)_{\mathbf{k}}$, fiecare dintre aceștia depinzînd numai de componentele lui $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$ cu o valoare determinată a lui $\mathbf{k}$. Luînd planul xy astfel încît el să treacă prin direcția lui $\mathbf{k}$ (și $\mathbf{H}$), obținem

$$(\Delta F_t)_{\mathbf{k}}=\frac{V}{2}\{(a_1k_y^2+a_3k_x^2+\chi_aH^2)|\mathbf{v}_{y\mathbf{k}}|^2+(a_2k_y^2+a_3k_x^2+\chi_aH^2)|\mathbf{v}_{z\mathbf{k}}|^2\}.$$

De aici (compară cu § 116) găsim pentru media pătratului fluctuațiilor

$$\begin{aligned}\langle|\mathbf{v}_{y\mathbf{k}}|^2\rangle&=\frac{T}{V(a_1k_y^2+a_3k_x^2+\chi_aH^2)}\\ \langle|\mathbf{v}_{z\mathbf{k}}|^2\rangle&=\frac{T}{V(a_2k_y^2+a_3k_x^2+\chi_aH^2)}\\ \langle\mathbf{v}_{y\mathbf{k}}\mathbf{v}_{z\mathbf{k}}\rangle&=0.\end{aligned} \qquad (141.6)$$

[1] Într-un mediu anizotrop uniax, susceptibilitatea magnetică este reprezentată printr-un tensor de forma $\chi_{ik}=\chi_0\delta_{ik}+\chi_a n_i n_k$, iar magnetizarea substanței aduce la energia liberă o contribuție $\chi_{ik}H_iH_k/2$. Mărimea (141.2) este dependența de $\mathbf{n}$ a acestei contribuții.

Observăm că, în lipsa cîmpului, fluctuația componentei Fourier crește nelimitat pentru $k \to 0$ (integrala după d^3k, care determină media pătratului a însuși vectorului ν, rămîne finită). Aplicarea cîmpului magnetic reduce fluctuațiile cu vectorii de undă $k \lesssim H(\chi_a/a)^{1/2}$ (unde a este de ordinul de mărime al coeficienților a_1, a_2, a_3)[1].

Funcția de corelație (141.1) poate fi calculată din (141.6) după formula

$$\langle \nu_\alpha(\mathbf{r}_1)\nu_\beta(\mathbf{r}_2)\rangle = \int e^{i\mathbf{kr}} \langle \nu_{\alpha\mathbf{k}}\nu^*_{\beta\mathbf{k}}\rangle \frac{V d^3k}{(2\pi)^3} \qquad (141.7)$$

[compară cu (116.3)]. Nu ne oprim pentru a deduce rezultatul destul de complicat al integrării[2]. Observăm numai că în lipsa cîmpului, funcția de corelație scade cu distanța $r = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ ca $1/r$. În prezența cîmpului scăderea devine exponențială, cu raza de corelație $r_c \sim (a/\chi_a)^{1/2} H^{-1}$.

Fluctuațiile directorului în cristalele lichide colesterice putînd fi examinată în mod analog, ne vom limita aici numai la cîteva scurte observații.

Într-un mediu colesteric trebuie să distingem între fluctuațiile direcției locale a axei elicoidale a structurii și fluctuațiile fazei, adică ale unghiului de rotație al vectorului $\mathbf{n}$ în jurul acestei axe. Fluctuațiile din prima categorie sînt finite. Media pătratului fluctuațiilor fazei diverge logaritmic (în absența cîmpului magnetic) la $\mathbf{k} \to 0$. Legat de aceasta observăm că fluctuațiile într-un mediu cu periodicitate unidimensională a structurii orientaționale sînt asemănătoare cu fluctuațiile într-un mediu cu periodicitate unidimensională a așezării particulelor (§ 137). Riguros vorbind, o astfel de periodicitate devine cu atît mai puțin posibilă cu cît distanța în mediu devine mai mare. Totuși, avînd în vedere perioada mare a structurii elicoidale în cristalele lichide colesterice, divergența fluctuațiilor ar apare numai la dimensiuni mari, astfel că întreaga problemă devine, de fapt, abstractă.

Să spunem cîteva cuvinte despre fluctuațiile în cristalele lichide smectice, care sînt formate din straturi plane așezate regulat. Așa cum s-a observat în § 139, o astfel de structură este distrusă de fluctuațiile termice și, de aceea, se poate realiza numai în volume finite. Este, totuși, interesant că aceste fluctuații sînt reduse de cîmpul magnetic. Să explicăm apariția acestui efect.

În fiecare strat, moleculele sînt orientate în mod regulat într-o direcție preferențială dată de directorul $\mathbf{n}$; de exemplu, să considerăm că aceasta este direcția perpendiculară pe suprafața stratului. Prin fluctuații se produce deformarea suprafeței straturilor și rotația directorului; fie $\mathbf{u}$ vectorul deplasare a punctelor stratului, iar ν din nou variația directorului ($\mathbf{n} = \mathbf{n}_0 + \nu$). Pentru deformații de lungime de undă mare, stratul poate fi privit ca o suprafață

[1] Un astfel de caracter al fluctuațiilor este analog cu comportarea fluctuațiilor de densitate într-un lichid obișnuit în apropierea punctului critic al acestuia sau cu fluctuația parametrului de ordine în apropierea punctului de tranziție de fază de ordinul doi (v. mai jos, §§ 146, 152). În același timp, ca și în ultimele cazuri, cînd rolul factorului de reducere al fluctuațiilor îl joacă „distanța" pînă la punctele indicate, aici acest rol îl joacă factorul independent de temperatură care este cîmpul magnetic. Reamintim că creșterea fluctuațiilor lui $\mathbf{n}$ la $\mathbf{k}$ mici ne permite să examinăm aceste fluctuații independent de fluctuațiile altor mărimi. În legătură cu aceasta este esențial faptul că nu examinăm vecinătatea punctelor de tranziție ale tranziției de fază de ordinul doi. În apropierea a cestor puncte cresc fluctuațiile altor mărimi ce caracterizează tranziția și fluctuațiile lui $\mathbf{n}$, în general, nu mai pot fi tratate ca fiind independente unele de altele. Subliniem, de asemenea, că creșterea fluctuațiilor nu duce la nici o limitare în aplicarea formulelor (141.6), în timp ce, de exemplu, aplicarea formulelor (146.8) este limitată de inegalitatea (146.15).

[2] Pentru obținerea acestui rezultat, expresia (141.6) trebuie scrisă astfel încît să nu fie legată de un anumit sistem de coordonate.

geometrică și, în acest caz, vectorii mici $\mathbf{v}$ și $\mathbf{u}$ sînt legați prin relația $\mathbf{v} = -\text{grad}\,(\mathbf{u}\mathbf{n}_0)$ (variația direcției normalei la suprafață); pentru componentele Fourier ale acesteia avem: $\mathbf{v}_k = -i\varkappa(\mathbf{u}_k\mathbf{n}_0)$, unde $\varkappa$ este componenta lui $\mathbf{k}$ în planul stratului. În prezența cîmpului magnetic variația direcției directorului aduce la ΔF_t contribuția suplimentară (141.3), proporțională cu $\mathbf{v}^2$. La rîndul său aceasta conduce la faptul că în integrala (137.9), care determină media pătratului fluctuației deplasării, la numitorul integrandului apare (alături de termenul $\sim\varkappa^4$) a încă unui termen $\sim\varkappa^2$; ca rezultat divergența integralei dispare.

În sfîrșit, să ne oprim asupra problemei posibilității principiale de existență a cristalelor lichide bidimensionale (straturi). Într-un astfel de sistem orientarea moleculelor este dată de directorul $\mathbf{n}$, care se află în planul stratului. Dacă examinăm fluctuațiile lui (cu vectori de undă $\mathbf{k}$ aflați în planul stratului), atunci pentru ele se obțin expresii analoge cu (141.6); în absența cîmpului $\langle \mathbf{v}_\mathbf{k}^2 \rangle \backsim 1/\varphi(k_x, k_y)$, unde $\varphi(k_x, k_y)$ este o funcție pătratică de componentele vectorului $\mathbf{k}$. Dar pentru găsirea fluctuației totale $\langle \mathbf{v}^2 \rangle$ această expresie trebuie să fie acum integrată după $d^2k \backsim k\,dk$ și integrala diverge logaritmic. În acest fel, fluctuațiile termice distrug structura bidimensională a cristalului lichid (§ 137), totuși, caracterul logaritmic al divergenței nu exclude posibilitatea existenței unei astfel de structuri în domenii de dimensiuni finite.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL XIV

TRANZIȚII DE FAZA DE SPEȚA A DOUA ȘI FENOMENE CRITICE

§ 142. Tranziții de fază de speța a doua

În § 83 s-a subliniat faptul că tranziția între faze de simetrie diferită (cristal și lichid, diferitele modificări cristaline) nu poate avea loc în mod continuu, așa cum se întîmplă în lichide sau gaze. În fiecare stare corpul are fie o simetrie, fie alta și, de aceea, întotdeauna se poate spune căreia dintre cele două faze îi aparține.

Tranziția între diferitele modificări cristaline are loc pe calea obișnuită a tranzițiilor de fază, în care are loc reconstrucția bruscă a rețelei cristaline și starea corpului suferă un salt. Alături de aceste tranziții bruște sînt posibile și alte tipuri de tranziții, legate de schimbarea simetriei.

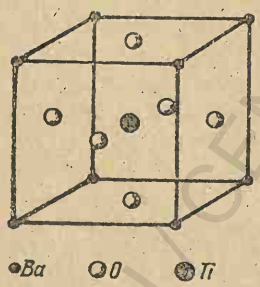


Fig. 60.

Pentru clarificarea naturii acestor tranziții să ne oprim la un exemplu concret. La temperaturi înalte, $BaTiO_3$ are o rețea cubică cu celula reprezentată în fig. 60 (atomii de Ba în vîrfuri, atomii de oxigen în centrele fețelor și atomii de Ti în centrul celulelor). Cu coborîrea temperaturii, la o anumită valoare a acesteia, atomii de Ti și O încep să se deplaseze — în raport cu atomii de Ba — paralel cu una din muchiile cubului. Este clar că imediat ce acest proces începe, simetria rețelei se modifică brusc, rețeaua transformîndu-se din cubică în tetragonală.

Acest exemplu se caracterizează prin aceea că nu se produce nici un salt în starea corpului. Poziția atomilor în cristal[1] variază continuu. Totuși, oricît de mică ar fi deplasarea atomilor față de poziția lor inițială, aceasta este suficientă pentru ca si-

[1] Pentru a simplifica discuția, vom vorbi convențional despre așezarea atomilor și despre simetria acestei așezări, ca și cum atomii ar fi nemișcați. În realitate, ar trebui să vorbim despre distribuția de probabilitate a diferitelor poziții ale atomilor în spațiu și despre simetria acestei distribuții.

metria rețelei să se modifice brusc. O tranziție care are loc în acest fel se numește *tranziție de fază de speța a doua* (de ordinul doi) spre deosebire de tranzițiile de fază obișnuite care se numesc *tranziții de fază de speța întîi* (de ordinul întîi)[1].

Astfel, tranziția de fază de ordinul doi este o tranziție continuă, în sensul că starea corpului variază continuu. Subliniem, totuși, că simetria în punctul de tranziție se schimbă brusc și în fiecare moment putem spune cărei faze îi aparține corpul. Dar, în același timp, trebuie avut în vedere că la tranzițiile de ordinul întîi, în punctul de tranziție se află în echilibru două stări diferite ale corpului, în timp ce la tranzițiile de ordinul doi starea celor două faze coincide.

Fig. 61.

Pe lîngă cazurile în care schimbarea de simetrie a corpului se realizează pe baza deplasării atomilor (ca în exemplul de mai sus), schimbarea de simetrie la tranzițiile de fază de ordinul doi poate fi legată de *ordonarea* cristalului. Așa cum s-a indicat în § 64, noțiunea de ordonare apare dacă numărul nodurilor rețelei în care se pot afla atomii de un anumit tip întrece numărul acestor atomi. Vom numi „proprii" locurile în care se pot afla atomii de un anumit tip în cristalul complet ordonat, spre deosebire de cele „improprii" în care atomii pot trece parțial cînd se produce „dezordonarea" cristalului. În multe cazuri, care ne vor interesa în legătură cu tranzițiile de fază de ordinul doi, se constată că nodurile proprii și improprii sînt, din punct de vedere geometric, complet asemănătoare și nu diferă decît prin probabilitatea de a găsi acolo atomi de un anumit tip[2]. Dacă aceste probabilități se egalează (evident, ele nu vor fi egale cu unitatea), atunci toate aceste noduri devin echivalente, și, prin urmare, apar noi elemente de simetrie, adică crește simetria rețelei. Un astfel de cristal îl vom numi *dezordonat*.

Vom ilustra cele de mai sus printr-un exemplu. Aliajul complet ordonat CuZn are structură cubică cu atomii de Zn situați, să spunem, în vîrfurile cubului, iar atomii de Cu în centrul celulei cubice (fig. 61, a; rețeaua Bravais fiind cubică simplă). Prin dezordonare (creșterea temperaturii) atomii de Cu și Zn își schimbă locurile, adică pentru toate nodurile apare o probabilitate diferită de zero de a găsi ambele tipuri de atomi în ele. Atît timp cît atomii de Cu sau Zn nu au probabilități egale de a se găsi în colțuri sau în centrele cuburilor (cristal incomplet ordonat), aceste puncte rămîn neechivalente și simetria rețelei este cea de mai înainte. Cînd, însă, aceste probabilități devin egale, toate punctele rețelei devin echivalente și simetria cristalului crește; apare un nou vector al rețelei (din colțul în centrul cu-

[1] Tranzițiile de fază de ordinul doi se mai numesc și *puncte Curie* (în particular, în acele cazuri în care avem de-a face cu modificările structurilor magnetice).

[2] Notăm că, în acest caz, putem presupune întotdeauna că probabilitatea de a găsi un atom în poziția sa proprie este mai mare decît de a fi în alta „străină" și aceasta se datorește faptului simplu că ar trebui să numim punctele proprii ca improprii și viceversa.

bului) și cristalul capătă o structură de rețea Bravais cubică cu volum centrat (fig. 61, b)[1].

Mai înainte am vorbit numai despre tranziții între diferitele modificări cristaline. Dar tranzițiile de fază de ordinul doi nu trebuie neapărat să fie legate de modificarea simetriei determinată de poziția atomilor în rețea. Pe calea tranziției de fază de ordinul doi se poate realiza și transformarea reciprocă a două faze, care se deosebesc prin altă proprietate de simetrie. Astfel sînt punctele Curie ale substanțelor feromagnetice sau antiferomagnetice; în acest caz avem de-a face cu schimbarea de simetrie determinată de așezarea momentelor magnetice în corp (mai exact, cu anularea curentului j în el; v. nota de la pag. 365). Tranziții de fază de ordinul doi sînt și cele referitoare la tranziția de la metal la supraconductor (în absența cîmpului magnetic) și tranziția heliului lichid în stare suprafluidă. În ambele cazuri starea corpului se modifică continuu, dar în punctul de tranziție corpul capătă proprietăți calitativ noi.

Deoarece stările ambelor faze în punctul de tranziție de ordinul doi coincid, este clar că simetria corpului în acest punct trebuie să conțină, în fiecare caz, toate elementele de simetrie ale ambelor faze. Mai departe se va arăta că simetria în punctul de tranziție coincide cu simetria dintr-o parte a acestui punct, adică cu simetria uneia dintre faze. În acest fel, schimbarea de simetrie la o tranziție de fază de ordinul doi are următoarea proprietate generală foarte importantă: simetria unei faze este mai ridicată (înaltă), iar simetria celeilalte faze mai coborîtă[2]. Subliniem că la o tranziție de ordinul întîi, modificarea simetriei corpului nu este supusă la nici o restricție și simetria celor două faze poate să nu aibă nimic în comun.

În marea majoritate a tuturor cazurilor cunoscute de tranziții de fază de ordinul doi, faza mai simetrică este cea corespunzătoare temperaturilor mai ridicate, iar cea mai puțin simetrică corespunde celor mai scăzute. În particular, tranziția de ordinul doi de la starea ordonată la cea dezordonată se realizează prin creșterea temperaturii. Totuși, această regulă nu este o lege termodinamică și, de aceea, admite și excepții[3].

Pentru prescurtare, mai jos, vom numi faza mai simetrică simplu simetrică, iar pe cea mai puțin simetrică o vom numi nesimetrică.

---

[1] În principiu sînt posibile cazuri cînd apariția ordonării nu duce la schimbarea simetriei cristalului. Într-un astfel de caz nu este posibilă o tranziție de fază de speța a doua; chiar dacă transformarea de la cristalul ordonat la cel neordonat s-ar produce în mod continuu, nu ar exista nici un salt al căldurii specifice (v. mai jos; evident, o tranziție de fază de ordinul unu este posibilă și în acest caz).

În literatura de specialitate se întîlnește afirmația că o tranziție de fază de speța a doua este legată de rotația moleculelor (sau radicalilor) în cristal. Acest punct de vedere este eronat, deoarece în punctul de tranziție, în acest caz, starea corpului trebuie să varieze continuu și, din acest motiv, nu poate să apară o schimbare bruscă a caracterului mișcării. Dacă este vorba despre o tranziție de fază legată de rotația moleculelor în cristal, atunci diferența între ambele faze trebuie să conste în aceea că în faza mai simetrică probabilitatea diferitelor orientări ale moleculelor trebuie să fie aceeași, iar în cea mai puțin simetria — diferită.

[2] Reamintim că numim simetrie mai înaltă, simetria care include în ea toate elementele de simetrie ale celeilalte (rotații, reflexii și translații periodice).

Această condiție este necesară, dar nu este suficientă pentru ca să aibă loc o tranziție de ordinul doi; vom vedea mai jos că schimbările posibile de simetrie la o astfel de tranziție sînt supuse și altor restricții.

[3] Aceasta este, de exemplu, punctul Curie al stării Seignette sub care cristalul este rombic și deasupra — monoclinic.

Pentru caracterizarea cantitativă a modificării structurii corpului la trecerea prin punctul de tranziție putem introduce mărimea η (pe care o vom numi *parametru de ordine*), determinată astfel încît ea să capete valori nenule (pozitive sau negative) în faza nesimetrică și să fie zero în faza simetrică. Astfel, pentru tranzițiile legate de deplasarea atomilor din poziția lor în faza simetrică prin η vom înțelege mărimea acestei deplasări. Pentru tranzițiile legate de modificarea ordonării cristalului (de exemplu, în cazul aliajului CuZn), parametrul η poate fi determinat cu relația

$$\eta = \frac{w_{Cu} - w_{Zn}}{w_{Cu} + w_{Zn}}$$

unde w_{Cu} și w_{Zn} sînt probabilitățile de a găsi într-un nod oarecare un atom de Cu sau unul de Zn. Pentru tranzițiile magnetice, prin η putem înțelege momentul magnetic macroscopic (raportat la unitatea de volum) al feromagnetului sau momentului magnetic al subrețelei — în cazul antiferomagnetului.

Trebuie din nou să subliniem faptul că simetria cristalului, se schimbă (crește) numai în momentul în care η devine exact zero; un grad de simetrie oricît de mic, însă diferit de zero, are ca rezultat aceeași simetrie ca și cea a cristalului complet ordonat. La trecerea prin punctul tranziției de fază de ordinul doi, η tinde către zero în mod continuu, fără salt.

Lipsa unui salt în starea corpului la tranziția de fază de ordinul doi conduce la aceea că funcțiile de stare termodinamice ale corpului (entropia, energia, volumul lui etc.) sînt continue în punctul de tranziție. De aceea, tranziția de fază de ordinul doi, spre deosebire de tranzițiile de fază de ordinul întîi, nu se produc cu absorbție sau emisie de căldură. Vedem, totuși, că derivatele mărimilor termodinamice indicate (cum ar fi căldura specifică, coeficientul de dilatare termică, compresibilitatea etc.) suferă un salt în punctul tranziției de fază de ordinul doi.

Trebuie avut în vedere că, din punct de vedere matematic, punctul tranziției de fază de ordinul doi reprezintă un punct singular al mărimilor termodinamice, în particular al potențialului termodinamic Φ (caracterul acestei singularități va fi discutat în §§ 148, 149). Pentru a clarifica aceasta, reamintim că punctul tranziției de fază de ordinul întîi nu prezintă singularitate: acesta este un punct în care potențialul termodinamic al ambelor faze $\Phi_1(P, T)$ și $\Phi_2(P, T)$ este același și fiecare dintre funcțiile Φ_1 și Φ_2 de cele două părți ale punctului de tranziție reprezintă o anumită stare de echilibru a corpului (posibil, și metastabilă). La tranziția de fază de ordinul doi, potențialul termodinamic al fiecărei faze, corespunzător unei stări alăturate punctului de tranziție, nu corespunde unei stări de echilibru, adică Φ nu este minim (vom vedea în paragraful următor că potențialul termodinamic al fazei mai simetrice într-o stare depărtată de punctul de tranziție ar corespunde maximului lui Φ).

De această ultimă particularitate este legată imposibilitatea fenomenelor de supraîncălzire sau subrăcire la tranziția de fază de ordinul doi (care sînt posibile la tranzițiile obișnuite). În acest caz, în general nici una dintre faze nu poate exista de cealaltă parte a punctului de tranziție (desigur, cu excepția timpului necesar de rearanjare a atomilor în noile lor poziții, timp care, pentru un cristal, poate fi destul de mare).

Problemă

Fie c concentrația atomilor uneia dintre componentele unei soluții solide, iar c_0 concentrația locurilor „proprii" pentru acești atomi. Dacă $c \neq c_0$, cristalul nu poate fi total ordonat. Presupunînd diferența $c-c_0$ mică și cristalul aproape total ordonat, să se determine concentrația λ a atomilor din locurile „străine", exprimînd-o prin valoarea λ_0, pe care ar avea-o (la P și T date) pentru $c=c_0$ (*C. Wagner, W. Schottky*, 1930).

Soluție. Examinînd numai atomii unei singure componente, introducem concentrația λ a atomilor în locurile străine și λ' concentrația locurilor proprii pe care nu le ocupă atomii proprii (concentrațiile se determină în raport cu numărul total al atomilor din cristal). Evident că

$$c-c_0=\lambda-\lambda'. \tag{1}$$

Vom privi întreg cristalul ca o „soluție" de atomi care se găsesc în locuri străine lor și de noduri în care nu se află atomi proprii, particulele ce ocupă locurile lor proprii jucînd rolul de „solvent". În aceste condiții putem privi trecerea atomilor din locurile „improprii" în locurile proprii ca o „reacție chimică" între „substanțele dizolvate" (de concentrații λ și λ' mici) cu formarea „dizolvantului" (de concentrație egală aproximativ cu 1). Aplicînd acestei reacții legea acțiunii maselor, se obține $\lambda\lambda'=K$, unde K depinde numai de P și T. La $c=c_0$ trebuie să avem $\lambda=\lambda'\equiv\lambda_0$; de aici rezultă $K=\lambda_0^2$, astfel că

$$\lambda\lambda'=\lambda_0^2. \tag{2}$$

Din (1) și (2) găsim concentrațiile respective

$$\lambda=\frac{1}{2}[(c-c_0)+\sqrt{(c-c_0)^2+4\lambda_0^2}$$

$$\lambda'=\frac{1}{2}[-(c-c_0)+\sqrt{(c-c_0)^2+4\lambda_0^2}.$$

§ 143. Saltul căldurii specifice

Teoria cantitativă a tranzițiilor de fază de ordinul doi pornește de la examinarea mărimilor termodinamice ale corpului ca abateri de la starea simetrică (adică de la valori date ale parametrului de ordine η); astfel, potențialul termodinamic al corpului se reprezintă ca o funcție de P, T și η. Pentru aceasta trebuie însă avut în vedere faptul că în funcția $\Phi(P, T, \eta)$ variabila η nu stă pe picior de egalitate cu P și T; în timp ce presiunea și temperatura pot avea valori arbitrare, valorile lui η care se realizează cu adevărat trebuie determinate din condiția de echilibru, adică din condiția de minim a lui Φ (la P și T date).

Variația continuă a stării la o tranziție de fază de ordinul doi se exprimă matematic prin aceea că în apropierea punctului de tranziție, mărimea η poate lua valori oricît de mici. Examinînd vecinătatea punctului de tranziție, vom dezvolta pe $\Phi(P, T, \eta)$ în serie după puterile lui η

$$\Phi(P, T, \eta)=\Phi_0+\alpha\eta+A\eta^2+C\eta^3+B\eta^4+\ldots \tag{143.1}$$

unde coeficienții α, A, B, C, ... sînt funcții de P și T.

Trebuie, totuși, să subliniem că scrierea lui Φ sub forma dezvoltării regulate (143.1) nu ia în considerație observația de mai sus și anume că punctul de tranziție este un punct singular al potențialului termodinamic; același lucru este valabil și pentru dezvoltarea care se face mai jos a coeficienților din (143.1) după puterile temperaturii. Atît paragraful de față cît și §§ 144—146

sînt consacrate expunerii teoriei în ipoteza că aceste dezvoltări sînt permise[1]; problema corectitudinii acestor dezvoltări va fi examinată în § 146.

Se poate spune că (v. paragraful următor) atunci cînd stările cu $\eta=0$ și $\eta\neq0$ se deosebesc prin simetria lor (ceea ce noi am presupus), termenul de ordinul unu în dezvoltarea (143.1) este identic egal cu zero: $\alpha\equiv0$. În ceea ce privește coeficientul $A(P, T)$ în termenul de ordinul doi, este ușor de văzut că el tinde către zero în punctul de tranziție. Într-adevăr, în faza simetrică minimului lui Φ trebuie să-i corespundă valoarea $\eta=0$; pentru aceasta, evident, este necesar ca să avem $A>0$. Din contră, de partea cealaltă a punctului de tranziție, în faza nesimetrică starea stabilă (adică minimul lui Φ) trebuie să corespundă unei valori a lui η diferită de zero; acest lucru este posibil dacă $A<0$ (pe fig. 62 este reprezentată forma funcției $\Phi(\eta)$ la $A<0$ și $A>0$). Fiind pozitivă de o parte și negativă de cealaltă parte a punctului de tranziție, mărimea A trebuie să se anuleze în acest punct.

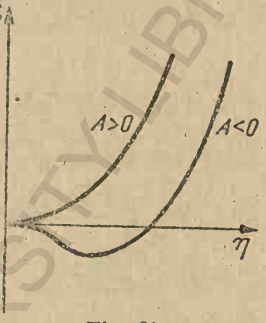


Fig. 62.

Dar cum însuși punctul de tranziție trebuie să reprezinte o stare stabilă, adică în acest punct Φ, ca funcție de η, să aibă un minim (la $\eta=0$), este necesar ca în acest punct să tindă către zero și termenul de ordinul trei, iar termenul de ordinul patru să fie pozitiv. În acest fel, trebuie să avem

$$A_c(P, T)=0,\quad C_c(P, T)=0,\quad B_c(P, T)>0 \qquad (143.2)$$

unde indicele c indică punctul de tranziție. Fiind pozitiv în punctul de tranziție, coeficientul B, se înțelege, trebuie să fie pozitiv într-o vecinătate a acestuia.

Sînt posibile două cazuri. Ca urmare a simetriei corpului, termenul de ordinul trei să fie identic nul $C(P, T)\equiv0$. În acest caz punctul de tranziție este determinat de o singură condiție: $A(P, T)=0$; această ecuație determină P și T — una ca funcție de cealaltă. În acest fel, există (în planul P, T) o întreagă linie de puncte de tranziție de fază de ordinul doi[2].

Dacă, totuși, C nu este identic zero, atunci punctul de tranziție este determinat de două ecuații: $A(P, T)=0$, $C(P, T)=0$. Ca urmare, în acest caz punctele tranziției de fază continue nu pot fi decît puncte izolate[3].

În sfîrșit, mai interesant este cazul cînd există o linie de puncte ale tranziției continue; în cele ce urmează ne vom ocupa numai de acest caz. În particular, acesta este și cazul tranziției legate de apariția sau dispariția structurilor magnetice. Această particularitate este urmarea simetriei în raport cu schimbarea semnului timpului. În această transformare, potențialul termodinamic al corpului nu poate să se modifice, cu toate că momentul magnetic (care joacă aici rolul parametrului de ordine) își schimbă semnul. De aceea, este clar că în astfel de cazuri dezvoltarea lui Φ nu conține nici un termen de ordin impar.

---

[1] Această teorie aparține lui *L. D. Landau* (1937). Tot el a fost primul care a indicat legătura care există între schimbarea de simetrie și tranziția de fază de ordinul doi.

[2] Această condiție, totuși, trebuie precizată — v. mai jos nota de la pag. 419.

[3] Se poate arăta că termenul de ordinul trei din dezvoltare există întotdeauna cînd este vorba despre o tranziție între lichidul izotrop și cristalul solid. Vezi, de exemplu: *L. D. Landau*, J.E.T.F., **7**, 627 (1937) (Culegere de articole, vol. II, art. 29, Nauka, 1969).

În acest fel, vom considera că $C=0$, astfel că dezvoltarea potențialului termodinamic are forma

$$\Phi(P, T, \eta)=\Phi_0(P, T)+A(P, T)\eta^2+B(P, T)\eta^4. \qquad (143.3)$$

Aici $B>0$, iar coeficientul $A>0$ în faza simetrică și $A<0$ în faza nesimetrică; punctul de tranziție se determină din condiția $A(P, T)=0$.

În teoria care urmează se presupune că funcția $A(P, T)$ nu are singularități în punctul de tranziție, astfel că în apropierea lui ea poate fi dezvoltată după puterile „distanței" pînă la acest punct

$$A(P, T)=a(P)(T-T_c) \qquad (143.4)$$

unde $T_c=T_c(P)$ este temperatura de tranziție. Coeficientul $B(P, T)$ poate fi înlocuit cu $B(P)=B(P, T_c)$. În acest fel, dezvoltarea potențialului termodinamic capătă forma

$$\Phi(P, T)=\Phi_0(P, T)+a(P)(T-T_c)\eta^2+B(P)\eta^4 \qquad (143.5)$$

cu $B(P)>0$.

Dependența lui η de temperatură în apropierea punctului de tranziție, în faza nesimetrică, se determină din condiția de minim a lui Φ ca funcție de η. Egalînd cu zero derivata $\partial\Phi/\partial\eta$, obținem $\eta(A+2B\eta^2)=0$, de unde

$$\eta^2=-\frac{A}{2B}=\frac{a}{2B}(T_c-T) \qquad (143.6)$$

(rădăcina $\eta=0$ corespunde, pentru $A<0$, nu unui minim, ci maximului lui Φ). Observăm că poziția celor două faze pe scara temperaturilor depinde de semnul lui a: pentru $a>0$ faza nesimetrică corespunde temperaturilor $T<T_c$, iar pentru $a<0$ temperaturilor $T>T_c$[1].

Neglijînd puterile superioare ale lui η, găsim pentru entropie

$$S=-\frac{\partial\Phi}{\partial T}=S_0-\frac{\partial A}{\partial T}\eta^2$$

(termenul care conține derivata lui η în raport cu temperatura se anulează ca urmare a condiției $\partial\Phi/\partial\eta=0$). În faza simetrică $\eta=0$ și $S=S_0$; în faza nesimetrică

$$S=S_0+\frac{a^2}{2B}(T-T_c). \qquad (143.7)$$

În punctul de tranziție această expresie se reduce la S_0, astfel că entropia — așa cum și trebuie — este continuă în acest punct.

În sfîrșit, să determinăm capacitatea calorică $C_p=T(\partial S/\partial T)_P$ a ambelor faze în punctul de tranziție. Derivînd (143.7) avem pentru faza nesimetrică

$$C_p=C_{p0}+\frac{a^2T_c}{2B}. \qquad (143.8)$$

Pentru faza simetrică $S=S_0$ și deci $C_p=C_{p0}$. În acest fel, în punctul de tranziție de fază de ordinul doi capacitatea calorică are un salt. Deoarece $B>0$, în punctul de tranziție $C_p>C_{p0}$ și capacitatea calorică crește cînd trecem din faza simetrică în cea nesimetrică (urmărind poziția lor pe scara de temperatură).

[1] În cele ce urmează vom considera peste tot că faza simetrică este situată la $T>T_c$, așa cum se întîmplă în majoritatea cazurilor. Corespunzător vom considera că $a>0$.

În afară de C_p, mai suferă salturi și alte mărimi: C_v, coeficientul de dilatare termică, compresibilitatea ș.a. Nu este greu de stabilit legătura care există între saltul acestor mărimi. Pentru aceasta vom porni de la faptul că volumul și entropia în punctul de tranziție sînt continue, adică salturile ΔV și ΔS sînt egale cu zero

$$\Delta V=0,\ \Delta S=0.$$

Să derivăm aceste egalități în raport cu temperatura de-a lungul curbei de tranziție, adică considerînd presiunea ca funcție de temperatură. Aceasta ne dă

$$\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P+\frac{dP}{dT}\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T=0 \qquad (143.9)$$

$$\frac{\Delta C_p}{T}-\frac{dP}{dT}\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=0 \qquad (143.10)$$

[deoarece $(\partial S/\partial P)_T=-(\partial V/\partial T)_P$]. Aceste două egalități leagă salturile capacității calorice C_p, al coeficientului de dilatare termică și al compresibilității în punctul de tranziție de fază de ordinul doi (*W. Keesom, P. Ehrenfesl*, 1933).

Derivînd de-a lungul curbei de tranziție egalitățile $\Delta S=0$ și $\Delta P=0$ (presiunea nu se modifică la tranziție), dar alegînd ca variabile independente temperatura și volumul, găsim

$$\Delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V+\frac{dV}{dT}\Delta\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T=0 \qquad (143.11)$$

$$\frac{\Delta C_v}{T}+\frac{dV}{dT}\Delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=0. \qquad (143.12)$$

De aici

$$\Delta C_p=T\left(\frac{dP}{dT}\right)^2\Delta\left(-\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \qquad (143.13)$$

$$\Delta C_v=-T\left(\frac{dV}{dT}\right)^2\Delta\left(-\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T^{-1}, \qquad (143.14)$$

astfel că saltul capacității calorice C_p are același semn cu cel al saltului compresibilității, în timp ce saltul lui C_v are semn contrar semnului saltului aceleiași mărimi. Avînd în vedere cele spuse mai sus, rezultă o descreștere a compresibilității cînd se trece din faza nesimetrică în cea simetrică.

În încheierea acestui paragraf să ne întoarcem din nou la problema pusă la începutul lui privind sensul funcției $\Phi(P, T, \eta)$.

Introducerea formală a acestei funcții la valori arbitrare ale lui η nu cere, în general vorbind, existența stărilor macroscopice (adică de echilibru incomplet) corespunzînd acestor valori. Subliniem, totuși, că în apropierea punctului de tranziție de fază de ordinul doi aceste stări există cu adevărat. Într-adevăr, la apropierea de punctul de tranziție minimul lui Φ ca funcție de η devine tot mai aplatizat. Aceasta înseamnă că „forța restauratoare" care tinde să aducă corpul în starea cu valoarea de echilibru a lui η devine tot mai mică, astfel încît timpul de relaxare pentru stabilirea echilibrului în raport cu parametrul de ordine crește nelimitat (și, în fiecare caz, devine mare în comparație cu timpul de stabilire a unei presiuni constante în tot corpul).

Problemă

Să se găsească legătura dintre saltul căldurii specifice și căldura de dizolvare la o tranziție de fază de speța a doua în soluție (*I. M. Lifșiț*, 1950).

Soluție. Căldura de dizolvare, raportată la o moleculă a substanței dizolvate, se determină din relația

$$q=\frac{\partial W}{\partial n}-w_0'$$

unde W este funcția termică a soluției, iar w_0' funcția termică pe particulă a substanței dizolvatei pure. Deoarece w_0' nu are nici o legătură cu tranziția de fază din soluție, avem pentru saltul lui q

$$\Delta q=\Delta\frac{\partial W}{\partial n}=\Delta\frac{\partial}{\partial n}\left(\Phi-T\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)=-T\Delta\frac{\partial^2\Phi}{\partial n\,\partial T}$$

(aici am ținut cont de faptul că potențialul chimic $\mu'=\partial\Phi/\partial n$ este continuu la tranziție). Pe de altă parte, diferențiind ecuația $\Delta(\partial\Phi/\partial T)=0$ (entropia este continuă în punctul de tranziție) de-a lungul curbei care dă dependența temperaturii de tranziție de concentrația c (la presiune constantă), găsim

$$\frac{dT_0}{dc}\Delta\frac{\partial^2\Phi}{\partial T^2}+N\Delta\frac{\partial^2\Phi}{\partial n\,\partial T}=0.$$

De aici relația căutată

$$N\Delta q=\frac{dT_0}{dc}\Delta C_p.$$

Observăm că pentru deducerea acestei relații nu am făcut nici o ipoteză privind concentrația soluției.

§ 144. Influența cîmpului extern asupra tranziției de fază

Să examinăm acum modul în care se modifică tranziția de fază la aplicarea unui cîmp extern, a cărui acțiune depinde de mărimea parametrului de ordine η. Fără a preciza natura fizică a acestui cîmp, să formulăm ipotezele generale privind caracterul său. Ipotezele se reduc la afirmația că aplicarea acestui cîmp este descrisă prin apariția în hamiltonianul corpului a unui termen de perturbație, a cărui formă operatorială se poate scrie ca

$$\hat{H}_h=-\hat{\eta}hV, \tag{144.1}$$

fiind liniară în „intensitatea" cîmpului h și a operatorului $\hat{\eta}$ al mărimii η; V este volumul corpului[1]. Dacă potențialul termodinamic este determinat ca funcție de P, T și h, atunci valoarea medie a lui η se determină din formula

$$V\bar{\eta}=-\frac{\partial\Phi(P,T,h)}{\partial h} \tag{144.2}$$

[1] Astfel, pentru un feromagnet (în apropierea punctului său Curie, care este punctu tranziției în faza paramagnetică) parametrul η este momentul magnetic macroscopic (raportat la unitatea de volum), iar cîmpul h este cîmpul magnetic; pentru un feroelectric parametrul η este momentul electric de dipol al unității de volum a corpului, iar h este cîmpul electric. În alte cazuri h poate să nu aibă un sens fizic direct, dar introducerea lui formală ajută la înțelegerea mai adîncă a proprietăților tranziției de fază).

conform cu teorema privind derivarea după un parametru — compară cu (11.4), (11.5)].

Pentru a include această relație în teoria lui Landau, trebuie adăugat la dezvoltarea (143.5) un termen de forma $-\eta hV$

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0(P, T) + at\eta^2 + B\eta^4 - \eta hV \qquad (144.3)$$

unde s-a introdus notația $t = -T - T_c(P)$[1].

Mai întîi de toate observăm că, oricît de mic ar fi cîmpul, aplicarea lui conduce la aceea că parametrul de ordine η devine diferit de zero în întreg domeniul de temperaturi. Cu alte cuvinte, cîmpul coboară simetria fazei mai simetrice, așa încît diferența între cele două faze dispare. Corespunzător cu aceasta va dispare și punctul discret al tranziției de fază; tranziția se „întinde" peste tot. În particular, în locul saltului abrupt al căldurii specifice apare o anomalie, care se întinde pe un anumit interval de temperatură. Ordinul de mărime al acestui interval se poate evalua din condiția: $\eta hV \sim \sim at\eta^2$; înlocuind η din (143.6), găsim

$$t \sim h^{2/3} \frac{B^{1/3} V^{2/3}}{a}.$$

Pentru studiul cantitativ al tranziției, scriem condiția de echilibru $(\partial\Phi/\partial\eta)_{T,\ h} = 0$ [2]

$$2at\eta + 4B\eta^3 = hV. \qquad (144.4)$$

Dependența lui η de cîmpul h are trăsături specifice, după cum ne raportăm la temperaturi[3] superioare sau inferioare lui T_c.

Pentru $t > 0$ membrul stîng al ecuației (144.4) este o funcție monoton crescătoare de η (fig. 63, a). De aceea, ecuația are, pentru o valoare dată a lui h, o singură rădăcină (reală), care tinde către zero pentru $h = 0$. Funcția $\eta(h)$ este uniformă, iar semnul lui η coincide cu semnul lui h (fig. 64, a).

Dacă $t < 0$, atunci membrul stîng al ecuației (144.4) nu mai este o funcție monoton crescătoare de η (fig. 63, b) și, ca rezultat, într-un anumit domeniu de valori ale lui h, ecuația are trei rădăcini reale și distincte, astfel că funcția $\eta(h)$ devine neuniformă, așa cum este reprezentat pe fig. 64, b. Evident, limitele acestui interval se determină din ecuația

$$\frac{\partial}{\partial\eta}(2at\eta + 4B\eta^2) = 2at + 12B\eta^2 = 0$$

și dau inegalitățile $-h_t < h < h_t$, unde

$$h_t = \left(\frac{2}{3}\right)^{3/2} \frac{(a|t|)^{3/2}}{VB^{1/2}}. \qquad (144.5)$$

---

[1] În teoria lui Landau valoarea de echilibru a lui $\eta(P, T)$ se determină din minimul acestei dezvoltări, adică din condiția $\partial\Phi(P, T, \eta)/\partial\eta = 0$, în acest caz, relația (144.2) este îndeplinită

$$\frac{\partial\Phi}{\partial h} = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial h}\right)_\eta + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\eta}\right)_h \frac{\partial\eta}{\partial h} = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial h}\right)_\eta = -V\eta.$$

[2] Examinăm numai tranziții la presiune dată: din acest motiv vom omite indicele P la derivate.

[3] Reamintim că am convenit să luăm $a > 0$, astfel că faza simetrică ($\eta = 0$ la $h = 0$) corespunde temperaturii $t > 0$ ($T > T_c$).

Totuși, se vede ușor că întreaga porțiune BB' a curbei, pe care $(\partial\eta/\partial h)_T<0$, corespunde la stări termodinamice nestabile. Într-adevăr, derivînd ecuația (144.4) în raport cu h, găsim

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial h}\right)_T\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2}\right)_{T,\ h}=V \tag{144.6}$$

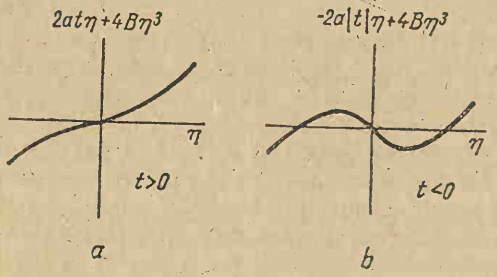


Fig. 63.

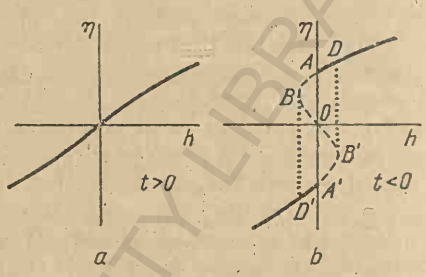


Fig. 64.

de unde se vede că $(\partial^2\Phi/\partial\eta^2)_{T,\ h}<0$ pentru $(\partial\eta/\partial h)_T<0$, adică Φ are aici un maxim și nu un minim. Pe porțiunile AB și $A'B'$ potențialul termodinamic este minim, dar valoarea acestui minim întrece minimul corespunzător porțiunilor $A'D'$ și AD; de aceasta ne convingem ușor prin calcul direct, dar rezultatul este și așa evident deoarece cîmpul h intră în Φ sub forma termenului $-\eta hV$; termodinamic este avantajos să avem η și h de același semn. Cu alte cuvinte, porțiunile AB și $A'B'$ corespund stărilor metastabile ale corpului. Astfel, mersul de echilibru real al funcției $\eta(h)$ este dat de curba continuă $DAA'D'$ pe fig. 64, b ale cărei puncte corespund stărilor de echilibru stabil. Dacă la $t<0$ variem cîmpul, atunci la trecerea prin valoarea $h=0$ apare o tranziție de fază de ordinul întîi: în acest punct sînt în echilibru fazele cu valori egale, dar de semn contrar ale parametrului de ordine $\eta=\pm(a|t|/2B)^{1/2}$.

Definim susceptibilitatea corpului prin derivata

$$\chi=\left(\frac{\partial\eta}{\partial h}\right)_{T;\ h\to 0} \tag{144.7}$$

Derivînd egalitatea (144.4) găsim

$$\frac{\partial\eta}{\partial h}=\frac{V}{2at+12B\eta^2}$$

și substituind aici (pentru $h\to 0$) $\eta^2=0$ pentru $t>0$ sau $\eta^2=-at/2B$ pentru $t<0$, obținem

$$\chi=\frac{V}{2at}\ \text{la}\ t>0,\quad \chi=\frac{V}{-4at}\ \text{la}\ t<0. \tag{144.8}$$

Faptul că χ tinde spre infinit pentru $t\to 0$ este urmarea firească a celor discutate mai înainte (la sfîrșitul paragrafului precedent) referitor la aplatizarea minimului funcției $\Phi(\eta)$ pe măsura apropierii de punctul de tranziție; datorită acestei aplatizări a formei funcției la minim, chiar o mică perturbație modifică drastic valoarea de echilibru a lui η.

Mărimea

$$h_t \sim \frac{(a|t|)^{3/2}}{VB^{1/2}}$$

ne dă valoarea cîmpului pentru care valoarea indusă de cîmp a parametrului $\eta_{ind} \sim \chi h$ devine de același ordin de mărime ca și valoarea spontană (fără cîmp) a acestei mărimi $\eta_{sp} \sim (a|t|)/B^{1/2}$. Cîmpurile $h \ll h_t$ sînt „slabe" în sensul că în prima aproximație nu influențează mărimile termodinamice ale corpului. Cîmpurile pentru care $h \gg h_t$ reprezintă domeniul cîmpurilor „puternice", în care valoarea mărimilor termodinamice este determinată, în primă aproximație, de cîmp; la $t=0$, evident, orice cîmp este, în acest sens, puternic.

În domeniul cîmpurilor puternice parametrul de ordine are forma

$$\eta = \left(\frac{hV}{4B}\right)^{1/3}. \qquad (144.9)$$

Se verifică ușor că în această limită capacitatea calorică C_p devine independentă de valoarea cîmpului.

§ 145. Schimbarea de simetrie la tranziția de fază de ordinul doi

În teoria discutată în paragrafele precedente am considerat tranziția de fază de ordinul doi pentru o anumită schimbare, bine definită, a simetriei corpului, presupunînd de la bun început că o astfel de tranziție a fost posibilă. Totuși, această teorie nu răspunde la întrebarea dacă această schimbare de simetrie poate avea efectiv loc la o tranziție de fază de speța a doua. Paragraful de față este dedicat acestei probleme, pornind însă de la o altă formulare: dîndu-se simetria corpului în punctul de tranziție, se cer simetriile de ambele părți ale acestui punct.

Pentru precizare, vom discuta cazul tranzițiilor de fază legate de modificarea structurii cristaline a rețelei, adică schimbarea de simetrie la rearanjarea atomilor în rețea. Fie $\rho(x, y, z)$ funcția densitate (introdusă în § 128) care determină distribuția de probabilitate a diferitelor poziții ale atomilor în cristal. Simetria rețelei cristaline este totalitatea (grupul) acestor transformări de coordonate în raport cu care funcția $\rho(x, y, z)$ este invariantă. Desigur, înțelegem aici, simetria totală a rețelei, incluzînd în ea atît rotații și reflexii, cît și șirul infinit (discret) al tuturor translațiilor posibile; cu alte cuvinte, este vorba despre unul din cele 230 grupuri spațiale.

Fie G_0 grupul de simetrie pe care îl are corpul chiar în punctul de tranziție. După cum se știe din teoria grupurilor, funcția arbitrară $\rho(x, y, z)$ poate fi reprezentată sub forma unei combinații liniare a unor anumite funcții $\varphi_1, \varphi_2, \ldots$, avînd proprietatea ca la toate transformările grupului respectiv ele să se transforme unele în altele. În cazul general, numărul acestor funcții este egal cu numărul elementelor grupului, însă pentru anumite simetrii ale funcției ρ, numărul funcțiilor φ_i poate fi mai mic.

Avînd în vedere acest fapt, scriem funcția densitate a cristalului $\rho(x, y, z)$ sub forma sumei

$$\rho = \sum_i \eta_i \varphi_i$$

unde funcțiile φ_i se transformă unele în altele prin toate transformările grupului G_0.

Matricele acestor transformări formează o reprezentare anumită a grupului G_0. Alegerea funcțiilor φ_i nu este unică; în locul lor am putea lua orice combinații liniare ale acestora. După cum se știe, putem alege totdeauna funcțiile φ_i astfel încît să formeze seturi cu un număr cît mai mic de funcții, fiecare set de funcții transformîndu-se în el însuși prin toate transformările grupului G_0. Matricea transformărilor funcțiilor care intră în fiecare set corespunde unei reprezentări ireductibile a grupului G_0, iar funcțiile respective constituie baza reprezentării. În acest fel, putem scrie

$$\rho = \sum_n \sum_i \eta_i^{(n)} \varphi_i^{(n)} \qquad (145.1)$$

unde n este numărul reprezentării ireductibile, iar i numărul funcției în baza acesteia. În cele ce urmează vom presupune că funcțiile $\varphi_i^{(n)}$ sînt normate într-un mod oarecare.

Printre funcțiile $\varphi_i^{(n)}$ există totdeauna o funcție care este invariantă față de toate transformările grupului G_0 (ea realizează reprezentarea identică a grupului). Cu alte cuvinte, această funcție (pe care o vom nota cu ρ_0) are simetria lui G_0. Notînd restul lui ρ cu $\delta\rho$, putem scrie

$$\rho = \rho_0 + \delta\rho, \quad \delta\rho = \sum_n{}' \sum_i \eta_i^{(n)} \varphi_i^{(n)} \qquad (145.2)$$

unde acum din sumare trebuie exclusă reprezentarea identică (aceasta este specificat prin accentul de la sumare). Funcția $\delta\rho$ are o simetrie mai joasă decît simetria lui G_0, deoarece chiar adică $\delta\rho$ rămîne invariant față de anumite transformări ale acestui grup, sigur această mărime nu este invariantă față de toate transformările grupului G_0. Observăm că simetria G a funcției ρ (care coincide, evident, cu simetria lui $\delta\rho$), s-a presupus inițial că este mai mică decît G_0: în caz contrar, din întreaga sumă (145.1) ar rămîne numai un singur termen, funcția ρ însăși ar realiza transformarea identică[1].

Deoarece mărimea fizică $\delta\rho$ este reală — și așa trebuie să rămînă la orice transformare — este clar că, vorbind despre transformări ireductibile, trebuie să înțelegem reprezentări ireductibile fizice, funcțiile de bază ale acestora trebuind să fie alese reale (§ 135); corespunzător cu aceasta funcțiile $\varphi_i^{(n)}$ vor fi alese în cele ce urmează ca fiind reale.

Potențialul termodinamic Φ al cristalului cu funcția densitate ρ din (145.2) este funcție de temperatură, de presiune și de coeficienții $\varphi_i^{(n)}$ (și depinde, natural, de forma concretă a înseși funcțiilor $\varphi_i^{(n)}$). Valorile mări-

[1] Pentru tranzițiile magnetice în locul densității $\rho(x, y, z)$ trebuie examinată funcția densitate de curent $\mathbf{j}(x, y, z)$ din corp. În faza paramagnetică, $\mathbf{j}=0$, iar de partea cealaltă a punctului de tranziție $\delta\mathbf{j}=\mathbf{j}$ este mic.

milor $\eta_i^{(n)}$ care se realizează în realitate și care sînt funcții de P și T se determină termodinamic din condiția de echilibru, adică din minimul lui Φ. Aceeași condiție determină și simetria cristalului G, deoarece este clar că simetria funcției (145.2) cu funcțiile $\varphi_i^{(n)}$ — ale căror legi de transformare sînt cunoscute — este determinată de valorile coeficienților din combinația liniară a acestora din urmă.

Pentru ca în punctul de tranziție cristalul să aibă simetria G_0, este necesar ca în acest punct să se anuleze toate mărimile $\eta_i^{(n)}$, adică să avem $\delta\rho=0$ și $\rho=\rho_0$. Deoarece variația stării cristalului la o tranziție de fază de ordinul doi este continuă, tinderea către zero a lui $\delta\rho$ trebuie să se facă în mod continuu și nu brusc, astfel încît coeficienții $\eta_i^{(n)}$ trebuie să tindă către zero, luînd valori oricît de mici în apropierea acestui punct. Ca urmare, putem dezvolta în serie $\Phi(P, T, \eta_i^{(n)})$, în apropierea punctului de tranziție, după puterile lui $\eta_i^{(n)}$.

Observăm mai întîi că, deoarece la transformările grupului G funcțiile $\varphi_i^{(n)}$ se transformă unele în altele (în limitele bazei fiecărei reprezentări ireductibile), putem reprezenta aceste transformări ca și cum s-ar transforma (după aceeași lege) nu funcțiile $\varphi_i^{(n)}$, ci coeficienții $\eta_i^{(n)}$. Mai departe, deoarece potențialul termodinamic, evident, nu poate depinde de alegerea sistemului de coordonate, el trebuie să fie invariant în raport cu orice transformare a sistemului de coordonate, în particular în raport cu transformările grupului G_0. Din acest motiv, dezvoltarea lui Φ după puterile lui $\eta_i^{(n)}$ trebuie să conțină, în fiecare termen, numai combinația invariantă a mărimilor $\eta_i^{(n)}$ corespunzătoare gradului respectiv.

Din mărimile care se transformă după o reprezentare ireductibilă ce nu este reprezentarea identică a grupului, nu se poate construi nici un invariant[1]. În ceea ce privește invarianții de ordinul doi, există numai unul pentru fiecare reprezentare — o formă pătratică pozitiv definită în $\varphi_i^{(n)}$, care poate fi redusă întotdeauna la o sumă de pătrate.

În acest fel, dezvoltarea lui Φ are forma

$$\Phi=\Phi_0+\sum_n{}' A^{(n)} \sum_i \eta_i^{(n)2} \qquad (145.3)$$

unde $A^{(n)}$ sînt funcții de P și T.

În punctul de tranziție cristalul trebuie să aibă simetria G_0, adică echilibrul trebuie să corespundă valorilor mărimilor $\eta_i^{(n)}=0$. Evident că Φ poate avea un minim pentru toate $\eta_i^{(n)}=0$ numai în acel caz în care toți $A^{(n)}$ sînt nenegativi.

Dacă, în punctul de tranziție, toți $A^{(n)}$ ar fi pozitivi, atunci ei ar trebui să fie pozitivi și în apropierea acestui punct, ceea ce înseamnă că tot timpul $\eta_i^{(n)}=0$ și nu ar avea loc nici o schimbare de simetrie. Pentru ca să avem $\eta_i^{(n)}$ diferiți de zero, este necesar ca unul dintre coeficienții $A^{(n)}$ să-și schimbe semnul; ca urmare, în punctul de tranziție acest coeficient trebuie să se anu-

[1] În caz contrar ar însemna că reprezentarea dată ar conține o reprezentare identică, adică reprezentarea ar fi reductibilă.

leze[1]. (Anularea simultană a doi coeficienți $A^{(n)}$ este posibilă numai în puncte izolate ale planului (P, T). Un astfel de punct este intersecția mai multor curbe de tranziție de fază de ordinul doi.)

Astfel, de o parte a punctului de tranziție toți coeficienții $A^{(n)}>0$, iar de cealaltă parte unul din coeficienți $A^{(n)}$ este negativ. Corespunzător cu aceasta, de o parte a punctului de tranziție întotdeauna toți $\eta_i^{(n)}=0$, iar de cealaltă parte apare un $\eta_i^{(n)}$ diferit de zero. Cu alte cuvinte, am ajuns la rezultatul că de o parte a punctului de tranziție cristalul are simetria mai înaltă G_0, care se păstrează în acest punct, iar în cealaltă parte a punctului de tranziție simetria coboară, astfel încît grupul G este un subgrup al grupului G_0.

Ca rezultat al schimbării semnului unuia dintre coeficienții $A^{(n)}$ apar $\eta_i^{(n)}$ diferiți de zero, care aparțin reprezentării ireductibile n. În acest fel, cristalul cu simetria G_0 trece în cristalul cu densitatea $\rho=\rho_0+\delta\rho$, unde

$$\delta\rho=\sum_i \eta_i^{(n)}\varphi_i^{(n)} \tag{145.4}$$

este o combinație liniară de funcții ale bazei unei singure reprezentări (una oarecare, deosebită de cea identică) ireductibile ale grupului G_0. Ca urmare a acestui fapt, în continuare vom omite indicele n, care indică numărul reprezentării, înțelegînd întotdeauna că este vorba despre cea care apare în cazul tranziției respective.

Să introducem notațiile

$$\eta^2=\sum_i \eta_i^2, \quad \eta_i=\eta\gamma_i \tag{145.5}$$

(astfel că $\sum_i \gamma_i^2=1$) și să scriem dezvoltarea lui Φ sub forma

$$\Phi=\Phi_0(P, T)+\eta^2 A(P, T)+\eta^3\sum_\alpha C_\alpha(P, T)f_\alpha^{(3)}(\gamma_i)+$$
$$+\eta^4\sum_\alpha B_\alpha(P, T)f_\alpha^{(4)}(\gamma_i)+\ldots \tag{145.6}$$

---

[1] Riguros, această condiție trebuie să fie formulată mai exact în felul următor. Coeficienții $A^{(n)}$ depind de fapt de forma concretă a funcțiilor $\varphi_i^{(n)}$, care reprezintă funcționale pătratice de aceștia, depinzînd parametric de P și T. De o parte a punctului de tranziție toate aceste funcționale $A^{(n)}\{\varphi_i^{(n)}; P, T\}$ sînt esențial pozitive. Punctul de tranziție se determină ca punctul în care (pe măsura variației gradate a lui P sau T) unul din coeficienții $A^{(n)}$ poate deveni zero

$$A^{(n)}\left\{\varphi_i^{(n)}; P, T\right\}\geqslant 0.$$

Tinderea către zero corespunde la un set definit de funcții $\varphi_i^{(n)}$ care pot fi determinate din soluția problemei variaționale corespunzătoare. Acestea vor fi funcțiile $\varphi_i^{(n)}$ care determină variația $\delta\rho$ [ce are loc în punctul de tranziție. [Substituindu-le în $A^{(n)}\left\{\varphi_i^{(n)}; P, T\right\}$ obținem funcția simplă $A^{(n)}$ (P, T) pentru care condiția $A^{(n)}(P, T)=0$ este satisfăcută în punctul de tranziție. După aceasta putem presupune funcțiile $\varphi_i^{(n)}$ ca fiind date, ceea ce se va face în [cele ce urmează (considerarea variației funcțiilor $\varphi_i^{(n)}$ cu P și T ar fi o corecție de ordin superior, care nu ne interesează aici).

unde $f_\alpha^{(3)}$, $f_\alpha^{(4)}$, ... sînt invarianţi de ordinul trei, patru etc., formaţi din mărimile γ_i; sumele după α conţin atîţia termeni cîţi invarianţi independenţi de un anumit ordin pot fi construiţi din γ_i. În această dezvoltare a potenţialului termodinamic în punctul de tranziţie coeficientul A trebuie să se anuleze. Pentru ca însuşi punctul de tranziţie să reprezinte o stare stabilă a corpului (adică Φ să aibă un minim în acest punct pentru $\eta_i=0$) trebuie ca termenul de ordinul trei să fie nul, iar termenul de ordinul patru să fie esenţial pozitiv. Aşa cum s-a spus în paragraful precedent, curba (în planul P, T) tranziţiei de fază de ordinul doi poate exista numai dacă termenul de ordinul trei lipseşte în dezvoltarea lui Φ. Această condiţie poate fi formulată acum ca imposibilitatea construirii unor invarianţi de ordinul trei din mărimile η_i care să se transforme după reprezentarea dată a grupului G_0[1].

Presupunînd această condiţie îndeplinită, scriem dezvoltarea potenţialului termodinamic cu precizie pînă la termeni de ordinul patru sub forma

$$\Phi=\Phi_0+A(P, T)\eta^2+\eta^4\sum_\alpha B_\alpha^i(P, T)f_\alpha^{(4)}(\gamma_i). \qquad (145.7)$$

Deoarece termenul de ordinul doi nu conţine pe γ_i, aceste mărimi se determină simplu din minimul termenilor de ordinul patru, adică al coeficientului, lui η^4 în (145.7)[2]. Notînd cu $B(P, T)$ valoarea minimă corespunzătoare a acestui coeficient (conform celor spuse mai sus, el trebuie să fie pozitiv), ne întoarcem la dezvoltarea lui Φ sub forma (143.3) şi mărimea η se determină din condiţia de minim a lui Φ ca funcţie numai de η, aşa cum s-a făcut în paragraful precedent. Valorile astfel găsite ale mărimilor γ_i determină simetria funcţiei

$$\delta\rho=\eta\sum_i\gamma_i\varphi_i \qquad (145.8)$$

adică simetria G a cristalului, care apare la tranziţia de fază de ordinul doi din cristalul cu simetria G_0[3].

În teoria dezvoltată, totalitatea mărimilor η_i joacă rolul parametrului de ordine, care descrie abaterea fazei nesimetrice de la faza simetrică. Observăm că acest parametru are, în general, mai multe componente, iar rapoartele $\gamma_i=\eta_i/\eta$ determină simetria fazei nesimetrice, factorul comun η constituind o măsură a abaterii pentru o simetrie dată.

---

[1] În limbajul teoriei reprezentărilor aceasta înseamnă că aşa-numitul cub simetric $[\Gamma^3]$ al unei reprezentări date Γ nu trebuie să conţină reprezentarea identică. Pentru reprezentările ireductibile ale grupurilor spaţiale, invariant de ordinul trei nu poate fi decît unul singur (în acest sens, vezi: *M. S. Sur*, J.E.T.F., 51, 1 260 (1966)). La formarea unei singure reprezentări din două reprezentări ireductibile pot apare doi invarianţi de ordinul trei.

[2] Se poate întîmpla să existe în total un singur invariant de ordinul patru $(\Sigma\eta_i^2)^2=\eta^4$. În astfel de cazuri termenul de ordinul patru nu depinde de mărimile γ_i şi pentru determinarea acestora trebuie să mergem la termeni de ordin superior, care depind de γ_i. Considerarea termenilor superiori poate deveni necesară şi în anumite cazuri cînd minimizarea termenilor de ordinul patru care depind de γ_i fac ca aceşti termeni să se anuleze.

[3] În paragraful precedent am examinat tranziţia cu o schimbare de simetrie dată. În limbajul noţiunilor introduse aici, se poate spune că am presupus de la bun început că mărimile γ_i aveau valori date (în sensul că funcţia $\delta\rho$ avea simetrie dată). Dacă problema este astfel pusă, lipsa termenului de ordinul trei în dezvoltarea (143.3) nu ar fi putut fi o condiţie suficientă pentru a asigura existenţa unei linii de puncte de tranziţie de ordinul doi, deoarece aceasta nu ar exclude posibilitatea prezenţei termenilor de ordinul trei în dezvoltarea după mai mulţi γ_i (dacă reprezentarea ireductibilă dată nu este unidimensională).

Totuși, condițiile obținute sînt insuficiente pentru ca tranziția de fază de ordinul doi să existe. Mai apare o condiție foarte importantă dacă ne referim la reprezentările grupurilor spațiale[1] (această condiție nu a fost luată în considerare pînă în prezent). Am văzut în § 134 că aceste reprezentări se clasifică nu numai după un indice discret (să spunem, numărul reprezentării mici), dar și după valorile parametrului k, care parcurge un șir continuu de valori. De aceea, și coeficienții $A^{(n)}$ din dezvoltarea (145.3) trebuie să depindă nu numai de indicele discret n, ci și de variabila continuă k.

Să presupunem că tranziția de fază este legată de faptul că coeficientul $A^{(n)}(\mathbf{k})$ (în funcție de P și T) cu un număr n și o valoare $\mathbf{k}=\mathbf{k}_0$ date se anulează. Pentru ca tranziția să aibă loc cu adevărat, este necesar totuși ca $A^{(n)}$, ca funcție de k, să aibă, pentru $\mathbf{k}=\mathbf{k}_0$ (același lucru fiind valabil pentru toți vectorii stelei $\mathbf{k}_0$) un minim, adică dezvoltarea lui $A^{(n)}(\mathbf{k})$ după puterile lui $\mathbf{k}-\mathbf{k}_0$ în vecinătatea lui $\mathbf{k}_0$ nu trebuie să conțină termeni liniari. În caz contrar, unii dintre coeficienții $A^{(n)}(\mathbf{k})$ s-ar anula înaintea lui $A^{(n)}(\mathbf{k}_0)$ și tranziția de tipul considerat nu ar putea avea loc. Această condiție poate fi formulată mai clar dacă se pleacă de la următoarele considerații.

Valoarea $\mathbf{k}_0$ determină simetria la translație a funcției φ_i, și, totodată, cea a funcției $\delta\rho$ (145.8), adică determină periodicitatea rețelei noii faze. Această structură trebuie să fie stabilă în raport cu structurile corespunzătoare valorilor lui k apropiate de $\mathbf{k}_0$. Dar structurile cu $\mathbf{k}=\mathbf{k}_0+\varkappa$ (unde $\varkappa$ este mic) se deosebesc de structura cu $\mathbf{k}=\mathbf{k}_0$ printr-o „modulație" spațială periodică a ultimei, adică prin apariția unor neomogenități la distanțe ($\sim 1/\varkappa$), mari în comparație cu perioada (dimensiunile celulei) rețelei. Astfel de neomogenități pot fi descrise macroscopic, considerînd parametrii de ordine η_i ca funcții lent variabile de coordonate (spre deosebire de funcțiile φ_i, care oscilează la distanțe interatomice). Ajungem astfel la condiția de stabilitate a stărilor cristalului atunci cînd omogenitatea sa macroscopică este distrusă[2].

Cînd mărimile η_i nu sînt constante în spațiu, densitatea potențialului termodinamic al cristalului poate să depindă nu numai de η_i, ci și de derivatele acestor mărimi în raport cu coordonatele (în primă aproximație de derivatele de ordinul întîi). Corespunzător cu aceasta, în apropierea punctului de tranziție trebuie să dezvoltăm Φ (pe unitatea de volum) atît după puterile lui η_i, cît și a gradienților săi $\nabla\eta_i$. Pentru ca potențialul termodinamic (al întregului cristal) să fie minim la η_i constanți, este necesar ca în această dezvoltare termenii de ordinul întîi în gradienți să fie identic nuli (termenii de ordinul doi în gradienți trebuie să fie esențial pozitivi; aceasta nu impune, totuși, nici o restricție asupra mărimilor η_i, deoarece o astfel de formă pătratică există pentru η_i care se transformă după o reprezentare ireductibilă).

Dintre termenii liniari în derivate ne pot interesa numai cei simplu proporționali cu $\partial\eta_i/\partial x, \ldots$ și termenii care conțin produse $\eta_i\partial\eta_k/\partial x, \ldots$

[1] Rezultatele și exemplele prezentate în cele ce urmează în acest paragraf aparțin lui *E. M. Lifșiț* (1941).

[2] Subliniem totuși că în discuția prezentată se înțelege că este vorba despre tranziții în care simetria fazei mai puțin simetrice este aceeași pe toată curba punctelor de tranziție, adică $\mathbf{k}_0$ nu depinde de temperatură. Pe lîngă această categorie de tranziții de fază (despre care va fi vorba în restul acestui paragraf) sînt posibile și tranziții în care $\mathbf{k}_0$ depinde de temperatură, astfel că periodicitatea fazei mai puțin simetrice se modifică de-a lungul curbei de tranziție. Astfel de tranziții vor fi examinate în alt volum al acestui tratat (vol. VIII) în legătură cu tranzițiile de fază magnetice.

Termenii de ordine mai înalte, evident, sînt neesențiali. Potențialul termodinamic al întregului cristal, adică $\int \Phi dV$ pe întreg volumul trebuie să fie minim. Dar la integrare derivatele totale dau constante, neesențiale pentru determinarea minimului integralei. De aceea, putem omite din Φ toți termenii care sînt simplu proporționali cu derivatele lui η_i. Din termenii de forma $\eta_i \partial \eta_k / \partial x, \ldots$ putem omite toate combinațiile simetrice de forma

$$\eta_k \frac{\partial \eta_i}{\partial x} + \eta_i \frac{\partial \eta_k}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \eta_i \eta_k, \ldots,$$

oprind numai combinațiile antisimetrice de tipul

$$\eta_k \frac{\partial \eta_i}{\partial x} - \eta_i \frac{\partial \eta_k}{\partial x}, \ldots \tag{145.9}$$

În dezvoltarea lui Φ pot intra numai combinațiile liniare invariante ale mărimilor (145.9). Astfel, absența unor astfel de invarianți este condiția care face posibilă tranziția de fază.

Componentele gradienților $\nabla \eta_i$ se transformă ca produsul componentelor vectorilor de mărime η_i. De aceea, diferența (145.9) se transformă ca produsul componentelor unui vector prin produsul mărimilor η_i. Prin urmare, imposibilitatea de a construi scalari liniari din mărimile (145.9) este echivalentă cu cerința imposibilității formării din produsele antisimetrice

$$\chi_{ik} = \varphi_i \varphi'_k - \varphi_k \varphi'_i \tag{145.10}$$

de combinații care să se transforme la fel cu componentele vectorului (aici φ_i, φ'_i este una și aceeași funcție a bazei reprezentării ireductibile date, luată în puncte diferite ale spațiului x, y, z și x', y', z', cu condiția ca această diferență să nu fie identic nulă)[1]. Atribuind funcțiilor bazei reprezentării doi indici k (ca în § 134), rescriem (145.10) sub forma

$$\chi_{\mathbf{k}\alpha, \mathbf{k}'\beta} = \varphi_{\mathbf{k}\alpha} \varphi'_{\mathbf{k}'\beta} - \varphi'_{\mathbf{k}\alpha} \varphi_{\mathbf{k}'\beta} \tag{145.11}$$

unde $\mathbf{k}, \mathbf{k}', \ldots$ sînt vectori aparținînd unei singure stele.

Să presupunem că vectorul $\mathbf{k}$ ocupă cea mai generală poziție și nu are nici o simetrie proprie. Steaua lui $\mathbf{k}$ conține, după numărul elementelor de rotație ale grupului, n vectori (sau $2n$, dacă grupul spațial nu conține în el inversia) și alături de fiecare $\mathbf{k}$ există vectorul nenul $-\mathbf{k}$. Reprezentarea ireductibilă corespunzătoare este realizată prin tot atîtea funcții φ_k (una pentru fiecare $\mathbf{k}$, astfel putem omite indicele α). Mărimile

$$\chi_{\mathbf{k}, -\mathbf{k}} = \varphi_{\mathbf{k}} \varphi'_{-\mathbf{k}} - \varphi'_{\mathbf{k}} \varphi_{-\mathbf{k}} \tag{145.12}$$

este invariantă în raport cu translațiile. Cînd se aplică elementele de rotație, aceste n (sau $2n$) mărimi se transformă una în alta, realizînd reprezentarea corespunzătoare a grupului punctual (clasa cristalină) cu dimensiunea egală cu ordinul grupului. Dar această reprezentare (așa-numita reprezentare regulată) conține în ea toate reprezentările ireductibile ale grupului, inclusiv cele după care se transformă componentele unui vector.

[1] În limbajul teoriei reprezentărilor aceasta înseamnă că pătratul antisimetric $\{\Gamma^2\}$ al reprezentării Γ date nu trebuie să conțină în el reprezentarea ireductibilă după care se transformă componentele unui vector.

Considerații analoge demonstrează posibilitatea formării unui vector din mărimile $\chi_{k\alpha,\ -k\beta}$ și în cazurile în care grupul vectorului k conține o axă de simetrie și un plan care trece prin această axă.

Totuși, aceste considerații devin inaplicabile dacă grupul vectorului k conține axe care se intersectează una cu alta sau cu plane de simetrie, sau conține inversia (despre astfel de grupuri vom vorbi ca despre grupuri care au un punct central). În aceste cazuri, problema formării unui vector din mărimile (145.11) cere o examinare specială în fiecare caz în parte. În particular, un astfel de vector, evident, nu poate fi format dacă grupul lui k conține inversia (astfel că vectorii k și —k sînt echivalenți), și fiecărui k din stea îi corespunde o singură funcție φ_k; în acest caz nu există astfel de funcții $\chi_{kk'}$, care să fie invariante în raport cu translațiile, ceea ce ar trebui să fie adevărat pentru componentele unui vector.

Astfel, condiția formulată restrînge drastic variațiile posibile de simetrie la o tranziție de fază de ordinul doi. Din infinitatea de reprezentări ireductibile ale grupului G_0 trebuie să luăm în considerație numai un număr relativ mic, pentru care grupul lui k are un punct central.

Se înțelege că o astfel de simetrie proprie pot avea numai vectorii k, care ocupă o poziție specială în rețeaua reciprocă; componentele lor sînt egale cu fracții determinate (1/2, 1/3, 1/4) din perioadele fundamentale ale rețelei reciproce. Aceasta înseamnă că modificarea simetriei de translație a cristalului (adică a rețelei sale Bravais) la o tranziție de fază de ordinul doi poate consta numai în creșterea unora sau altora dintre perioadele fundamentale de un număr nu prea mare de ori. Studiul arată că în majoritatea cazurilor modificarea posibilă a rețelei Bravais constă în dublarea ei. În afară de aceasta, în rețelele cu volum centrat (rombică, tetragonală, cubică) și în rețelele cubice cu fețe centrate sînt posibile perioade cvadruple, iar într-o rețea hexagonală acestea pot fi triplate. Volumul celulei elementare crește în aceste cazuri de 2, 4 și 8 ori; în rețeaua cubică cu fețe centrate sînt posibile și creșteri de 16 și 32 ori, iar în cea hexagonală de 3 și 6 ori.

Se înțelege că există și tranziții fără modificarea rețelei Bravais (lor le corespund reprezentările ireductibile cu $k=0$). În acest caz, schimbarea de simetrie constă din micșorarea numărului elementelor de rotație, adică se schimbă clasa cristalină[1].

Să reținem următoarea teoremă generală: o tranziție de fază de ordinul doi poate exista pentru orice schimbare de structură legată de faptul că numărul transformărilor de simetrie este de două ori mai mic (o astfel de schimbare poate avea loc fie prin dublarea celulelor elementare, clasa cristalină rămînînd neschimbată, fie printr-un număr de două ori mai mic de rotații și reflexii, celula elementară rămînînd neschimbată). Demonstrația se bazează pe faptul că dacă grupul G_0 are subgrupul G cu ordinul de două ori mai mic, atunci printre reprezentările ireductibile ale lui G_0 există, în fiecare caz, reprezentarea unidimensională, realizată de funcțiile care sînt invariante în raport cu toate transformările subgrupului G și schimbîndu-și semnul la restul transformărilor grupului G_0. Este clar că în acest caz invarianți de produse impare lipsesc, iar mărimi de tipul (145.11) nu pot fi construite dintr-o singură funcție.

[1] Pentru cazuri de acest tip posibile, vezi: *V. L. Indebom*, Kristalografia, 5, 115 (1960).

De asemenea, pare evident că și următoarea teoremă este adevărată: tranzițiile de fază de ordinul doi nu pot apare în cazul schimbărilor de structură legate de micșorarea de trei ori a transformărilor de simetrie (ca urmare a prezenței termenilor de ordinul trei în dezvoltarea lui Φ).

În sfîrșit, pentru a ilustra aplicațiile teoriei expuse, să considerăm apariția ordinii în aliaje, care — într-o stare dezordonată — au o rețea cubică cu volum centrat, atomii aflîndu-se în vîrfurile și în centrele celulelor cubice (ca în fig. 61, b)[1]. Problema constă în determinarea diverselor ordonări posibile (adică, așa cum se spune în cristalografie, a suprastructurilor), care pot apare într-o astfel de structură în cazul unei tranziții de fază de ordinul doi.

În cazul rețelei cubice cu volum centrat, rețeaua reciprocă este cubică cu fețe centrate. Vom lua latura celulei cubice a rețelei directe ca unitate de lungime. Atunci latura celulei cubice a rețelei reciproce va fi egală cu $2 \cdot 2\pi$. În această rețea reciprocă, următorii vectori k au grupuri de simetrie proprie cu punct central:

(a) $(0, 0, 0) - \mathbf{O}_h$
(b) $(1/2, 1/2, 1/2) - \mathbf{O}_h$
(c) $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(-1/4, -1/4, -1/4) - \mathbf{T}_d$ (145.13)
(d) $(0, 1/4, 1/4)$, $(1/4, 0, 1/4)$, $(1/4, 1/4, 0)$
$(0, 1/4, -1/4)$, $(-1/4, 0, 1/4)$, $(1/4, -1/4, 0) - \mathbf{D}_{2h}$.

Aici s-au indicat componentele vectorului k de-a lungul laturei celulei cubice a rețelei reciproce (axele x, y, z), măsurate în fracțiuni ale acestor laturi; pentru a obține vectorul k în unitățile alese mai sus, trebuie să înmulțim aceste numere cu $2 \cdot 2\pi = 4\pi$. În (145.13) sînt dați numai vectorii neechivalenți, adică vectorii fiecărei stele k.

Studiul ulterior se simplifică mult, căci pentru a obține soluția problemei puse nu este indispensabil de a considera toate reprezentările mici. Într-adevăr, singurele care ne interesează sînt schimbările de simetrie ce se realizează cu apariția unei suprastructuri, adică pentru atomii așezați ordonat în nodurile rețelei, fără deplasare relativă. În cazul de față, celula elementară a rețelei neordonate nu conține decît un atom. Astfel, apariția unei suprastructuri nu poate indica decît apariția nodurilor neechivalente ale diverselor celule. Aceasta înseamnă că variația funcției de distribuție a densității, care a apărut, trebuie să fie invariantă în raport cu toate transformările de rotație ale grupului lui k (fără translații simultane). Cu alte cuvinte, este permisă numai reprezentarea mică identică. Corespunzător acestui fapt, în funcțiile bazei (134.3) putem înlocui u_α cu unitatea.

Să examinăm acum succesiv stelele lui k din (145.13).

(a) Funcția cu $\mathbf{k}=0$ are invarianță totală la translații. Cu alte cuvinte, în acest caz celula elementară nu se modifică; și cum fiecare celulă conține un singur atom, nu poate să apară nici o schimbare de simetrie.

(b) Acestui k îi corespunde funcția $\exp 2\pi i(x+y+z)$. Combinația liniară (a acestei funcții și a funcțiilor care se obțin din ea pentru toate rotațiile și reflexiile), care are simetria O_h a grupului k, este

$$\varphi = \cos 2\pi x \cos 2\pi y \cos 2\pi z. \qquad (145.14)$$

[1] O astfel de rețea aparține grupului spațial simorfic $\mathbf{O}_h^5$.

Simetria fazei care apare este simetria funcției densitate[1] $\rho=\rho_0+\delta\rho$, $\delta\rho=\eta\varphi$. Funcția φ este invariantă față de toate transformările clasei O_h și în raport cu translațiile de-a lungul laturii celulei cubice, dar nu față de translațiile egale cu jumătate din diagonala sa spațială (1/2 1/2 1/2). De aceea, faza ordonată are o rețea Bravais cubică simplă cu două noduri neechivalente în celula elementară (0 0 0) și (1/2 1/2 1/2), care pot fi ocupate cu atomi diferiți. Aliajele de acest tip care pot fi complet ordonate sînt aliajele AB (ca de exemplu aliajul CuZn amintit în § 142).

c) Funcțiile corespunzătoare acestor vectori și care au simetria T_d, sînt

$$\varphi_1=\cos\pi x\cos\pi y\cos\pi z,\quad \varphi_2=\sin\pi x\sin\pi y\sin\pi z. \qquad (145.15)$$

Din ele se pot forma doi invarianți de ordinul patru: $(\varphi_1^2+\varphi_2^2)^2$ și $(\varphi_1^4+\varphi_2^4)$. De aceea, dezvoltarea lui Φ (145.7) are forma

$$\Phi=\Phi_0+A\eta^2+B_1\eta^4+B_2\eta^4(\gamma_1^4+\gamma_2^4). \qquad (145.16)$$

Aici trebuie să distingem două cazuri. Fie $B_2<0$; atunci Φ, ca funcție de γ_1 și γ_2, cu condiția suplimentară $\gamma_1^2+\gamma_2^2=1$ are un minim pentru $\gamma_1=1$, $\gamma_2=0$. Funcția $\delta\rho=\eta\varphi_1$ are simetria clasei O_h cu rețeaua Bravais cu fețe centrate, a cărei celulă cubică este de opt ori mai mare ca celula cubică a rețelei inițiale. Celula elementară conține patru atomi (iar celula cubică 16 atomi). Plasînd atomi identici în nodurile echivalente găsim că această structură corespunde aliajului ternar de compoziție ABC_2 cu atomii în următoarele poziții

$4A$(0 0 0), (0 1/2 1/2; $\circlearrowleft$), $4B$(1/2 1/2 1/2), (0 0 1/2; $\circlearrowleft$)

$8C$(1/4 1/4 1/4), (3/4 3/4 3/4), (1/4 3/4 3/4; $\circlearrowleft$), (1/4 1/4 3/4; $\circlearrowleft$)

(aici coordonatele atomilor sînt date în unități de lungime egale cu lungimea laturii noii celule cubice, care este de două ori mai mare decît latura celulei inițiale; vezi fig. 65, a; semnul $\circlearrowleft$ înseamnă permutarea ciclică). Dacă atomii B și C sînt identici, obținem rețeaua ordonată cu compoziția AB_3.

Fie acum $B_2>0$. În acest caz Φ are un minim pentru $\gamma_1^2=\gamma_2^2=1/2$, astfel că $\delta\rho=\eta(\varphi_1+\varphi_2)/\sqrt{2}$ (sau $\delta\rho=\eta(\varphi_1-\varphi_2)/\sqrt{2}$, ceea ce duce la același rezultat)[2].

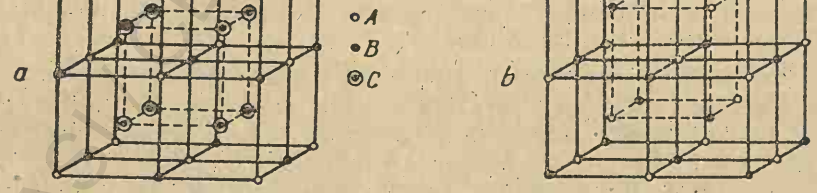


Fig. 65.

[1] Aceasta nu înseamnă că variația $\delta\rho$ în cristalul real este dată chiar de funcția scrisă (145.14). În expresia (145.14) este esențială numai simetria acesteia.

[2] Faptul că în ambele cazuri γ_1 și γ_2 sînt numere simple este rezultatul existenței unui singur termen în Φ (care depinde de γ_1 și γ_2). În cazul unui număr mai mare de invarianți de ordinul patru, printre mărimile γ_i care îl fac pe Φ minim există și unele care depind de P și T.

Această funcție are simetria clasei O_h, cu aceeași rețea Bravais cubică cu fețe centrate ca și în cazul precedent, însă doar cu două tipuri de noduri echivalente, care pot fi ocupate cu două tipuri de atomi A și B

$8A(0\,0\,0)$, $(1/4\;1/4\;1/4)$, $(1/4\;3/4\;3/4;\ C)$, $(0\;1/2\;1/2;\ C)$

$8B(1/2\;1/2\;1/2)$, $(3/4\;3/4\;3/4)$, $(1/4\;1/4\;3/4;\ C)$, $(0\;0\;1/2;\ C)$

(fig. 65, b).

d) Acestor vectori k, le corespund următoarele funcții cu simetria cerută D_{2h}

$$\varphi_1=\cos\pi(y-z),\quad \varphi_2=\cos\pi(y+z),\quad \varphi_3=\cos\pi(x-y)$$

$$\varphi_4=\cos\pi(x+y),\quad \varphi_5=\cos\pi(x-z),\quad \varphi=\cos\pi(x+z).$$

Din ele se poate forma un invariant de ordinul trei și patru invarianți de ordinul patru, astfel că dezvoltarea (145.6) are forma

$$\Phi=\Phi_0+A\eta^2+C\eta^3(\gamma_1\gamma_3\gamma_5+\gamma_2\gamma_3\gamma_6+\gamma_1\gamma_4\gamma_6+\gamma_2\gamma_4\gamma_5)+$$
$$+B_1\eta^4+B_2\eta^4(\gamma_1^4+\gamma_2^4+\gamma_3^4+\gamma_4^4+\gamma_5^4+\gamma_6^4)+B_3\eta^4(\gamma_1^2\gamma_2^2+\gamma_3^2\gamma_4^2+\gamma_5^2\gamma_6^2)+$$
$$+B_4\eta^4(\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4+\gamma_3\gamma_4\gamma_5\gamma_6+\gamma_1\gamma_2\gamma_5\gamma_6).$$

Datorită prezenței termenului de ordinul trei, tranziția de fază de ordinul doi nu este posibilă în acest caz. Pentru studiul posibilității existenței și proprietăților punctelor izolate ale tranziției continue (v. § 150) ar trebui cercetată comportarea funcției Φ în apropierea minimului său; nu ne vom opri, însă, aici pentru a discuta această problemă.

În exemplul dat observăm cît sînt de restrictive condițiile impuse unei tranziții de fază de ordinul doi de către teoria termodinamică; astfel, în cazul dat, tranzițiile de fază de ordinul doi nu pot exista decît prin formarea a trei tipuri de suprastructuri[1].

Mai atragem atenția asupra următoarei particularități: în cazul (c) (la $B_2<0$) variația de fapt a funcției densitate $\delta\rho=\eta\rho$ este determinată numai de unul din cei doi parametri γ_1, γ_2 care figurează în potențialul termodinamic (146.16). Acest lucru pune în evidență o trăsătură esențială a teoriei expuse: cînd analizăm o modificare dată a rețelei la o tranziție de fază de ordinul doi, se întîmplă să fie indispensabil de a discuta și alte modificări „virtual posibile".

§ 146. Fluctuațiile parametrului de ordine

Așa cum s-a specificat de mai multe ori, însuși punctul de tranziție de fază de ordinul doi este în realitate un punct singular pentru funcțiile termodinamice ale corpului. Natura fizică a acestei singularități constă în creșterea anormală a fluctuațiilor parametrului de ordine, care, la rîndul său, este legată de aplatizarea minimului potențialului termodinamic în apropierea

[1] Alte exemple pot fi găsite în: *E. M. Lifșiț*, J.E.T.F., **11**, 255, 269 (1941); [J. of Physics U.R.S.S., **6**, 61, 251 (1942)].

punctului de tranziție. Este ușor de găsit legea acestei creșteri (în cadrul teoriei Landau considerate). Pentru aceasta vom considera că schimbarea de simetrie la tranziție este descrisă de un singur parametru.

Lucrul mecanic minim, necesar pentru scoaterea sistemului din echilibru la valori date ale presiunii și temperaturii, este egal cu variația $\Delta\Phi_t$ a potențialului său termodinamic[1]. Astfel, probabilitatea fluctuației, la P și T constante, este

$$w \backsim \exp(-\Delta\Phi_t/T). \tag{146.1}$$

În acest paragraf vom nota cu $\overline{\eta}$ valoarea de echilibru a parametrului η. În cazul abaterilor mici de la echilibru

$$\Delta\Phi_t = \frac{1}{2}(\eta-\overline{\eta})^2\left(\frac{\partial^2\Phi_t}{\partial\eta^2}\right)_{P,\,T}.$$

Cu ajutorul lui (144.6) exprimăm derivata $\partial^2\Phi_t/\partial\eta^2$ prin susceptibilitatea substanței la cîmpuri mici conform cu definiția (144.7). În acest caz probabilitatea fluctuațiilor (la temperaturi apropiate de punctul de tranziție T_c) se scrie sub forma

$$w \backsim \exp\left[-\frac{(\eta-\overline{\eta})^2 V}{2\chi T_c}\right].$$

De aici rezultă media pătratului fluctuației[2]

$$\langle(\Delta\eta)^2\rangle = \frac{T_c\chi}{V}. \tag{146.2}$$

Conform cu (144.8) aceasta crește la $T\to T_c$ ca $1/t$.

Pentru înțelegerea mai profundă a caracterului și a sensului acestei divergențe să determinăm funcția de corelație spațială a fluctuațiilor parametrului de ordine. În acest scop ne vor interesa fluctuațiile de lungime de undă mare, după care fluctuează mărimile ce variază lent de-a lungul corpului; așa cum vom vedea mai jos, tocmai aceste fluctuații cresc anormal în apropierea punctului de tranziție.

Pentru un corp neomogen (așa cum este cazul cînd luăm în considerare fluctuații neomogene în corp) potențialul termodinamic al corpului trebuie să fie reprezentat sub forma integralei $\Phi_t = \int \Phi\, dV$ din densitatea potențialului, care este funcție de coordonatele punctului respectiv. Dar, descriind starea termodinamică cu ajutorul potențialului Φ, este dat numărul de particule N din corp și nu volumul său (care depind de P și T). Din acest motiv este indicat să se treacă la o altă descriere, cu ajutorul unui potențial care are ca variabilă volumul V separat din corp (ce conține un număr de particule N variabil). Acest potențial $\Omega_t(T, \mu)$, care este funcție de temperatură și de potențialul chimic μ (la V dat); rolul variabilei P îl joacă, în acest caz,

[1] În acest paragraf, potențialul termodina mic (Φ, iar mai jos Ω) pentru întreg corpul va fi specificat cu ajutorul indicelui „t", iar literele fără indice se vor referi la potențialele raportate la unitatea de volum.

[2] În această formă, expresia respectivă poate fi obținută și direct din teorema de fluctuație-disipare. Pentru aceasta este suficient să observăm că, identificînd cîmpul h cu forța externă f (cu frecvența $\omega=0$), care figurează în formularea acestei teoreme (§ 124), atunci mărimea x corespunzătoare va fi $\Delta\eta V$, iar susceptibilitatea generalizată $\alpha(0)$ este produsul χV. Formula (146.2) rezultă atunci din (124.14).

potențialul chimic μ (ca și P, acesta este același în toate sistemele la echilibru).

În apropierea punctului de tranziție, termenii care depind de η în dezvoltarea lui $\Phi(P, T, \eta)$ (144.3) reprezintă o mică corecție la $\Phi_0(P, T)$ (iar după determinarea lui η pe calea minimizării, termenii care rămîn sînt de același ordin de mărime). Conform teoremei micilor corecții, putem scrie aceeași dezvoltare pentru $\Omega(T, \mu, \eta)$

$$\Omega(T, \mu, \eta) = \Omega_0(\mu, T) + \alpha t\eta^2 + b\eta^4 - \eta h \qquad (146.3)$$

cu aceiași coeficienți, dar exprimați prin alte variabile și anume: μ în locul lui T (potențialul Ω se referă aici la unitatea de volum, astfel încît coeficienții sînt: $\alpha = a/V$, $b = B/V$)[1].

Dezvoltarea (146.3) se referă la un mediu omogen. Într-un corp neomogen, aceasta va conține nu numai diferitele puteri ale mărimii η, ci și derivatele de diferite ordine ale aceleiași mărimi. În cazul fluctuațiilor de lungime de undă mare, în dezvoltarea de mai sus ne putem limita numai la termeni care conțin derivatele de ordinul cel mai mic (și la puterile cele mai mici). Termenii, liniari, în derivatele de ordinul întîi, adică termenii de forma $f(\eta)\,\partial\eta/\partial x_i$, la integrarea pe volum se transformă în integrală pe suprafața corpului, dînd astfel un efect de suprafață care nu ne interesează[2]. Același lucru este valabil și pentru termenii de forma const. $\partial^2\eta/\partial x_i \partial x_k$. Din aceste motive, primii termeni care trebuie luați în considerare în dezvoltarea lui Ω după derivate sînt termeni proporționali cu

$$\eta \frac{\partial^2\eta}{\partial x_i \partial x_k} \quad \text{sau} \quad \frac{\partial\eta}{\partial x_i}\frac{\partial\eta}{\partial x_k}.$$

Este ușor de văzut că primii se reduc la ceilalți dacă integrăm pe volum. Ajungem astfel la concluzia că trebuie să adăugăm la dezvoltarea lui Ω termeni suplimentari de forma

$$g_{ik}(P, T)\frac{\partial\eta}{\partial x_i}\frac{\partial\eta}{\partial x_k} \qquad (146.4)$$

(ca de obicei, repetarea indicilor vectoriali implică sumare). În cele ce urmează ne vom limita la cazul cel mai simplu (care corespunde simetriei cubice la $\eta = 0$), cînd $g_{ik} = g\delta_{ik}$; chiar în acest caz apar trăsăturile caracteristice ale funcției de corelație. Astfel, scriem densitatea potențialului termodinamic sub forma

$$\Omega = \Omega_0 + \alpha t\eta^2 + b\eta^4 + g\left(\frac{\partial\eta}{\partial \mathbf{r}}\right)^2 - \eta h. \qquad (146.5)$$

Evident că pentru stabilitatea corpului trebuie să avem $g > 0$; în caz contrar, Ω_t nu ar putea avea un minim la $\eta = \text{const}$.

---

[1] În acest caz trebuie să avem în vedere că dezvoltarea coeficientului $A \approx \alpha t$ se face acum după puterile diferenței $t = T - T_c(\mu)$ și nu după $T - T_c(P)$; în acest sens valoarea coeficientului $\alpha = a/V$ se modifică.

[2] Termenii de ordinul întîi în derivatele de ordinul întîi lipsesc din dezvoltarea lui Ω chiar și atunci cînd tranziția este deschisă prin mai mulți parametri de ordine. În astfel de cazuri fundamentarea acestei afirmații se bazează pe studiul stabilității corpului în punctul de tranziție (§ 145).

Examinînd fluctuațiile la μ și T date trebuie să scriem probabilitatea lor sub forma

$$w \sim \exp(-\Delta\Omega_t/T)$$

deoarece lucrul minim, necesar pentru a scoate corpul din echilibru în condițiile date, este $R_{min} = -\Delta\Omega_t$[1].

Pentru început să examinăm fluctuațiile în faza simetrică (în lipsa cîmpului h); atunci $\overline{\eta} = 0$, astfel că $\Delta\eta = \eta$. Limitîndu-ne la termeni de ordinul doi în fluctuații, scriem variația potențialului Ω_t sub forma[2]

$$\Delta\Omega_t = \int\left[\alpha t(\Delta\eta)^2 + g\left(\frac{\partial\Delta\eta}{\partial \mathbf{r}}\right)^2\right] dV. \qquad (146.6)$$

Mai departe, să procedăm exact la fel cum am procedat în §§ 116. Dezvoltăm mărimea fluctuantă $\Delta\eta(\mathbf{r})$ în serie Fourier în volumul V

$$\Delta\eta = \sum_{\mathbf{k}} \Delta\eta_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kr}}, \quad \Delta\eta_{-\mathbf{k}} = \Delta\eta_{\mathbf{k}}^* \qquad (146.7)$$

Gradientul său se va dezvolta astfel

$$\frac{\partial\Delta\eta}{\partial \mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{k}} i\mathbf{k}\Delta\eta_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kr}}.$$

Înlocuind aceste expresii în (146.6) și integrînd pe volum, o serie de termeni se vor anula și vor rămîne numai cei de forma $\eta_{\mathbf{k}}\eta_{-\mathbf{k}} = |\eta_{\mathbf{k}}|^2$. Avem ca rezultat

$$\Delta\Omega_t = V\sum_{\mathbf{k}} (gk^2 + \alpha t)|\Delta\eta_{\mathbf{k}}|^2$$

și de aici

$$\langle|\Delta\eta_{\mathbf{k}}|^2\rangle = \frac{T}{2V(gk^2+\alpha t)} \qquad (146.8)$$

[compară cu trecerea de la (116.10) la (116.12)]. Observăm că pentru $t \to 0$ cresc într-adevăr fluctuațiile de lungime de undă mare[3] cu $k \sim \sqrt{\alpha t/g}$. Subliniem că formula (146.8) este aplicabilă numai pentru lungimi de undă $1/k$ mari în comparație cu distanțele interatomice.

Să introducem acum notația următoare pentru funcția de corelație

$$G(\mathbf{r}) = \langle\Delta\eta(\mathbf{r}_1)\Delta\eta(\mathbf{r}_2)\rangle, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2. \qquad (146.9)$$

---

[1] A fixa valorile lui η în volumul V, separat din corp, nu împiedică schimbul de particule (ca și de energie) dintre acest volum și „mediul" înconjurător. Din acest motiv putem considera fluctuațiile lui η la μ (și T) constant; compară cu începutul § 115.

[2] Teoria fluctuațiilor, bazată pe o expresie de această formă, a fost dezvoltată pentru prima dată (în legătură cu fluctuațiile din apropierea punctului critic) de Ornstein și Zernicke (*L. S. Ornstein, F. Zernicke*, 1917).

[3] Rezultate analoge se obțin și de cealaltă parte a punctului de tranziție, în faza nesimetrică. Aici $\overline{\eta} = (-\alpha t/2b)^{1/2}$ și pentru variația potențialului Ω_t [din nou pînă la termeni $-(\Delta\eta)^2$] se obține

$$\Delta\Omega_t = \int\left[-2\alpha t(\Delta\eta)^2 + g\left(\frac{\partial\Delta\eta}{\partial \mathbf{r}}\right)^2\right] dV,$$

expresie care înlocuiește pe (146.6). Este clar astfel că pentru $\langle|\Delta\eta_{\mathbf{k}^2}|\rangle$ (și mai jos, și pentru funcția de corelație) se obțin rezultate care se deosebesc de cele scrise numai prin înlocuirea lui αt cu $2\alpha|t|$.

Ea se calculează ca suma

$$G(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \langle |\Delta\eta_{\mathbf{k}}|^2 \rangle e^{i\mathbf{kr}}$$

sau, trecînd la integrarea după k,

$$G(\mathbf{r}) = \int \langle |\Delta\eta_{\mathbf{k}}|^2 \rangle e^{i\mathbf{kr}} \frac{V d^3k}{(2\pi)^3}. \qquad (146.10)$$

Folosind formula transformatei Fourier, indicată în nota de la pag. 327 găsim (pentru $r \neq 0$)

$$G(r) = \frac{T_c}{8\pi g r} \exp\left(-\frac{r}{r_c}\right) \qquad (146.11)$$

unde

$$r_c = \sqrt{\frac{g}{\alpha t}}. \qquad (146.12)$$

Mărimea r_c se numește *rază de corelație* a fluctuațiilor; ea determină ordinul de mărime al distanței pînă la care corelațiile scad esențial. La apropierea de punctul de tranziție raza de corelație crește ca $1/\sqrt{t}$ și exact în punctul de tranziție funcția de corelație scade ca $1/r$.

Pentru $r=0$ integrala (146.10) determină media pătratului fluctuațiilor parametrului η într-un element de volum infinit mic; la valori mari ale lui k, aceasta diverge. Divergența este determinată, totuși, de faptul că expresia (146.8) nu se aplică în acest domeniu (ea se referă la fluctuații de lungime de undă mare) și înseamnă doar că în $\langle(\Delta\eta)^2\rangle$ există un termen independent de t.

Pentru evitarea confuziilor, subliniem că expresia (146.2) de mai sus determină fluctuațiile parametrului η mediat pe volumul V, de dimensiuni liniare $l \gg r_c$; această mărime poate fi notată cu $\langle(\Delta\eta)^2\rangle_V$. Valoarea medie a funcției $\Delta\eta(\mathbf{r})$ pe volumul V este chiar componenta Fourier $\Delta\eta_{\mathbf{k}=0}$; de aceea, este natural ca pentru $k=0$ expresia (146.8) să coincidă cu (146.2). Ultima poate fi obținută de asemenea din funcția de corelație după formula evidentă

$$\langle(\Delta\eta)^2\rangle_V = \frac{1}{V^2}\int \langle \Delta\eta(\mathbf{r}_1)\Delta\eta(\mathbf{r}_2)\rangle \mathrm{d}V_1\, \mathrm{d}V_2 = \frac{1}{V}\int G(\mathbf{r})\, \mathrm{d}V. \qquad (146.13)$$

aplicabilă pentru orice volum finit V. Observăm că în punctul $t=0$ (unde $G \backsim 1/r$) această integrală este proporțională cu $1/l$, unde l este dimensiunea liniară a domeniului din corp în care se analizează fluctuația. În acest caz, $\langle(\Delta\eta)^2\rangle_V$ depinde nu numai de volum, ci și de forma domeniului considerat.

Vom discuta acum condițiile de aplicabilitate ale teoriei fluctuațiilor, prezentată mai sus și care se bazează pe dezvoltarea (146.5). Ca o astfel de condiție trebuie să cerem ca media pătratului fluctuației parametrului η — mediat pe volumul de corelație — să fie mică (în comparație cu valoarea caracteristică $\overline{\eta} \sim \alpha|t|/b$).

Această mărime se obține din (146.2) pentru $V \sim r_c^3$, ceea ce ne duce la condiția

$$\frac{T_c \chi}{r_c^3} \ll \frac{\alpha|t|}{b} \qquad (146.14)$$

sau (luînd χ și r_c din (144.8) și (146.12))

$$\alpha|t| \gg \frac{T_c^2 b^2}{g^3} \tag{146.15}$$

(*A. P. Levaniuk*, 1959; *V. L. Ginzburg*, (1960))[1].

Determinarea dependenței de temperatură în formulele obținute mai sus necesită, de asemenea, și dezvoltarea după puterile lui $t = T - T_c$ (în coeficienții dezvoltării după η). Această dezvoltare este permisă dacă $t \ll T_c$ și pentru ca aceasta să nu contrazică formula (146.15), trebuie să avem

$$\frac{T_c b^2}{ag^3} \ll 1. \tag{146.16}$$

Condițiile (146.14-16) care se referă la fluctuații suficient de mici sînt, în același timp, și condițiile de aplicabilitate a teoriei Landau a tranzițiilor de fază, așa cum a fost dezvoltată în paragrafele precedente. Ajungem astfel la concluzia că numai dacă este îndeplinită inegalitatea (146.16) există un domeniu de temperaturi în care teoria este adevărată. În aceste cazuri rămîn adevărate concluziile teoriei referitoare la regulile de selecție ale schimbărilor de simetrie permise la tranziția de fază[2]. Dar, în legătură cu dependența de temperatură a mărimilor termodinamice, este inevitabil să existe un domeniu îngust în jurul lui T_c, în care teoria Landau este inaplicabilă. Prin urmare, concluziile acestei teorii se referă numai la stări ale ambelor faze care se află în afara intervalului de temperaturi indicat. Astfel, expresiile obținute în § 143 pentru saltul mărimilor termodinamice trebuie înțelese ca diferența valorilor lor la cele două capete ale acestui interval. Vecinătatea punctului T_c care corespunde inegalității inverse în (146.15) o vom numi *fluctuantă*; aici fluctuațiile joacă un rol determinant.

În calculele de mai sus nu s-a luat în seamă proprietățile elastice specifice ale corpului solid, care îl deosebesc de un lichid[3]. De asemenea, nu s-a luat în considerare efectul deformației corpului, care se datorește apariției ordinii (acest efect îl vom numi *stricțiune*). În cadrul teoriei Landau aceste efecte nu sînt reflectate în concluziile trase în paragrafele precedente. Ambele efecte pot influența esențial fluctuațiile parametrului de ordine și chiar caracterul tranziției de fază. Studiul acestor probleme cere aplicarea largă a teoriei elasticității și, de aceea, iese din cadrul acestui volum. Ne limităm aici la prezentarea cîtorva rezultate.

Stricțiunea poate fi (în funcție de simetria cristalului) liniară sau pătratică în parametrul de ordine. Caracterul influenței proprietăților elastice ale corpului asupra tranziției de fază este diferit în cele două cazuri.

În cazul stricțiunii liniare să notăm cu γ ordinul de mărime al coeficienților de proporționalitate între componentele tensorului deformațiilor (u_{ik}) și parametrul de ordine: $u_{ik} \sim \gamma\eta$. Influența acestui efect asupra fluctuațiilor se manifestă în acea vecinătate a punctului de tranziție unde $\alpha t \lesssim \gamma^2/\lambda$ (λ

[1] Această condiție poate fi obținută și prin calculul direct al corecțiilor fluctuante la căldura specifică a corpului, în apropierea punctului de tranziție (v. problema de la § 147).

[2] Pentru tranziții descrise prin mai mulți parametri de ordine, obținerea criteriilor de aplicabilitate ale teorici Landau cere o analiză mult mai detaliată.

[3] Pentru aceasta este esențial nu numai faptul că aceste proprietăți sînt anizotrope, cît, mai ales, incompatibilității deformației cu o comprimarea izotropă. În acest sens, în continuare cele spuse s-ar referi și la corpurile solide izotrope cu module de elasticitate diferite.

fiind ordinul de mărime al modulului de elasticitate al corpului). În multe cazuri, strictiunea reprezintă un efect slab și în acest sens parametrul γ este mic. Ca urmare, domeniul de temperaturi în care se face simțit efectul este îngust și se află în interiorul domeniului de fluctuație.

Fluctuațiile de lungime de undă mare ($k \lesssim \sqrt{\gamma^2/\lambda g}$ devin aici estompate și raza de corelație atinge valoarea $r_c \sim \sqrt{g\lambda/\gamma^2}$, continuînd să crească. Ca rezultat, capacitatea calorică în punctul de tranziție are doar un salt finit, ca și în teoria lui Landau[1].

Strictiunea pătratică duce la alte rezultate[2]. Acest efect reduce de asemenea fluctuațiile, dar într-o măsură mult mai mică. Dacă, în lipsa strictiunii, în punctul de tranziție căldura specifică ar tinde către infinit (v. § 148), atunci strictiunea pătratică ar duce, în locul acesteia, la un salt mic al entropiei, adică tranziția ar deveni de ordinul unu, apropiată însă de cea de ordinul doi; căldura specifică ar fi finită, deși ar avea valori anormal de mari[3].

Problemă

Să se determine raza de corelație a fluctuațiilor parametrului de ordine în cîmp extern h la $T=T_c$.

Soluție. Valoarea de echilibru $\overline{\eta}$ este dată de formula (144.9), iar densitatea potențialului termodinamic este

$$\Omega=\Omega_0+b\eta^4+g\left(\frac{\partial\eta}{\partial \mathbf{r}}\right)^2-h\eta=\bar{\Omega}+\frac{3b^{1/3}h^{2/3}}{2^{1/3}}(\eta-\overline{\eta})^2+g\left(\frac{\partial\eta}{\partial r}\right)^2.$$

Pentru funcția de corelație se obține rezultatul dat de formula (146.11) cu raza de corelație

$$r_c=\frac{2^{1/6}g^{1/2}}{3^{1/2}b^{1/6}h^{1/3}}.$$

§ 147. Hamiltonianul efectiv

Înainte de a trece la descrierea proprietăților tranziției de fază în afara domeniului de aplicabilitate a teoriei Landau (adică în vecinătatea imediată a punctului de tranziție), să arătăm în ce mod ar trebui pusă problema statistică de studiu al acestor proprietăți[4].

Conform cu (35.3) potențialul termodinamic Ω se determină prin suma statistică

$$\Omega=-T\ln\sum_N e^{\mu N/T}\int e^{-E_N(p,\,q)/T}\mathrm{d}\Gamma_N \qquad (147.1)$$

---

[1] Vezi: A. P. Levaniuk, A. A. Sobianin, Pisma J.E.T.F., 11, 540, (1970).

[2] Acest caz se realizează, în particular, pentru tranzițiile din stare paramagnetică în stare feromagnetică, unde parametrul de ordine este vectorul magnetizare al cristalului. Dependența liniară a deformației de magnetizare este impusă de simetria la inversarea timpului (care lasă semnul deformației neschimbat, dar schimbă semnul momentului magnetic).

[3] Vezi: A. I. Larkin, S. A. Pikin, J.E.T.F., 56, 1664 (1969).

[4] Această metodă de punere a problemei tranzițiilor de fază de speța a doua a fost enunțată de *L. D. Landau* (1958).

unde integrarea se face tot pe spațiul fazelor al sistemului de N particule. Dacă, însă, integrarea se face numai pe acea porțiune din spațiul fazelor care corespunde unei distribuții oarecare date a parametrului de ordine $\eta(\mathbf{r})$, atunci funcționala $\Omega[\eta(\mathbf{r})]$ determinată de formula (147.1) poate fi privită ca potențialul care determină acea distribuție. În acest caz, în loc de distribuția continuă a lui $\eta(\mathbf{r})$ este mai comod să luăm distribuția discretă a valorilor componentelor Fourier $\eta_{\mathbf{k}}=\eta'_{\mathbf{k}}+i\eta''_{\mathbf{k}}$ date de (146.7). În acest caz $\Omega(\eta)$ se va scrie sub forma

$$\Omega[\eta(\mathbf{r})]=T\ln\sum_N e^{\mu N/T}\int\exp\left(-\frac{E_N(p,q)}{T}\right)\prod_{\mathbf{k}}\delta(\eta'_{\mathbf{k}}-$$
$$-\eta'_{\mathbf{k}}(p,q;N))\delta(\eta''_{\mathbf{k}}-\eta''_{\mathbf{k}}(p,q;N))\mathrm{d}\Gamma_N \qquad (147.2)$$

unde $\eta_{\mathbf{k}}(p,q;N)$ sînt mărimile $\eta_{\mathbf{k}}$ ca funcție de punctul (p,q) din spațiul fazelor. Evident că prin această definiție putem scrie

$$\Omega=-T\ln\int\exp\left(-\frac{\Omega[\eta]}{T}\right)\prod_{\mathbf{k}}\mathrm{d}\eta'_{\mathbf{k}}\mathrm{d}\eta''_{\mathbf{k}}. \qquad (147.3)$$

În paragraful precedent s-a arătat că în apropierea punctului de tranziție, cresc anormal numai fluctuațiile de lungime de undă mare, adică fluctuațiile cu vectori de undă k mici; tocmai aceste fluctuații sînt cele care determină caracterul singular al funcțiilor termodinamice. În același timp, însă, caracteristicile cantitative ale substanței — cum ar fi chiar temperatura de tranziție T_c — sînt determinate, în principal, de interacțiile atomice de mică distanță, cărora le corespund componentele de lungime de undă scurtă ale lui $\eta_{\mathbf{k}}$. Această particularitate, fizic evidentă, apare în integrala statistică prin aceea că valorilor mari ale lui k le corespunde un volum de fază mai mare.

Fie k_0 (parametrul de tăiere) o anumită valoare a lui k, mică în comparație cu inversul lungimii atomice caracteristice. Partea de lungime de undă mare a distribuției $\eta(\mathbf{r})$ este dată de formula

$$\tilde{\eta}(\mathbf{r})=\sum_{k<k_0}\eta_{\mathbf{k}}e^{i\mathbf{kr}} \qquad (147.4)$$

iar potențialul termodinamic $\Omega[\tilde{\eta}]$, ce corespunde acestei distribuții, este dat de formula (147.2), în care produsul după k trebuie făcut numai pentru $k<k_0$. Corespunzător, și legătura lui $\Omega[\tilde{\eta}]$ cu Ω, dată de formula (147.3), se va obține numai prin integrarea după valorile $\eta_{\mathbf{k}}$, cu $k<k_0$[1].

În apropierea punctului de tranziție funcționala $\Omega[\tilde{\eta}]$ poate fi dezvoltată în serie după puterile funcției $\tilde{\eta}(\mathbf{r})$ și, deoarece această funcție variază lent cu distanța, în dezvoltare ne putem limita numai la termenii de ordinul cel mai mic în derivatele acestei funcții. În același timp, această dezvoltare trebuie să ia în considerație însuși faptul existenței tranziției de fază, deoarece valoarea lui T_c se determină deja prin excluderea componentelor lui $\tilde{\eta}$ de lungime de undă mică. Aceasta înseamnă că dezvoltarea lui $\Omega[\tilde{\eta}]$ trebuie să aibă chiar forma (146.5)

$$\Omega[\tilde{\eta}]=\Omega_0+\int[a t\tilde{\eta}^2+b\tilde{\eta}^4+g(\nabla\tilde{\eta})^2-h\tilde{\eta}]\mathrm{d}V.$$

[1] Pentru simplificare considerăm mărimea $\eta(\mathbf{r})$ ca fiind o mărime clasică. Această ipoteză este necesențială, deoarece variabila de lungime de undă mare $\tilde{\eta}$ este clasică. Pentru sistemele cuantice este, totuși, necesar să fie îndeplinită o condiție de forma $\hbar k_0 u\ll T$, unde u este o viteză caracteristică de propagare a oscilațiilor parametrului de ordine.

În sfîrșit, omițînd acum semnul de tildă $\sim$, ajungem la următoarea expresie pentru potențialul termodinamic

$$\Omega - \Omega_0 = -T \ln \int \exp\left(-\frac{H_{ef}}{T_c}\right) \prod_{k<k_0} d\eta_k' \, d\eta_k'' \qquad (147.5)$$

unde

$$H_{ef} = \int [\alpha t \eta^2 + b\eta^4 + g(\nabla\eta)^2 - h\eta] dV \qquad (147.6)$$

joacă rolul hamiltonianului efectiv al sistemului care efectuează tranziția de fază.

În domeniul de aplicabilitate al teoriei Landau fluctuațiile sînt mici. Aceasta înseamnă că în integrala statistică (147.5) sînt importante valorile lui η aflate într-un interval îngust în jurul valorii $\eta = \bar{\eta}$, care fac minim hamiltonianul efectiv. Aplicînd integralei metoda punctului de șa (adică înlocuind exponentul prin dezvoltarea sa în serie în jurul minimului), trebuie să obținem din nou potențialul termodinamic din teoria Landau; ca urmare, coeficienții din hamiltonianul efectiv și din potențialul termodinamic al teoriei Landau trebuie să coincidă. Totuși, în acest caz, corecțiile fluctuante duc la o anumită deplasare a valorii temperaturii de tranziție T_c în comparație cu valoarea $T_c^{(0)}$, care figurează în (147.6) în diferența $t = T - T_c^{(0)}$.

Integrala (147.5) se ia pe o mulțime infinită de variabile (după ce hamiltonianul efectiv s-a exprimat prin $\eta(\mathbf{r})$ din (147.4). Dacă această integrală (așa-numita *integrală continuă* sau *funcțională*) s-ar putea calcula, ar rezulta clar caracterul singular al funcției $\Omega(\mu, T)$ în apropierea punctului de tranziție. Din păcate, acest calcul nu se poate efectua.

În apariția singularității joacă un rol important fluctuațiile cu vectori de undă $k \sim 1/r_c$. Pentru $t \to 0$ raza de corelație $r_c \to \infty$, astfel încît sînt esențiale valorile mici ale lui k. De aceea, pare plauzibil că forma singularității nu depinde de parametrul de tăiere k_0. Dacă se consideră că această singularitate constă în apariția în potențialul termodinamic a unor termeni cu puteri neîntregi ale temperaturii t și ale cîmpului h, atunci afirmația de mai sus este echivalentă cu faptul că acești exponenți nu depind de k_0 (așa-numiții *exponenți critici*).

La rîndul său, de aici trebuie să rezulte independența acestor exponenți de valorile concrete ale coeficienților b și g din hamiltonianul efectiv (și, în același timp, de μ sau P, de care sînt funcții acești coeficienți). Într-adevăr, transformarea $k_0 \to k_0/\lambda$ este echivalentă cu schimbarea scării coordonatelor ($\mathbf{r} \to \lambda\mathbf{r}$) și aceasta nu ar trebui să modifice exponenții critici. Pe de altă parte, transformarea $\mathbf{r} \to \lambda\mathbf{r}$, modifică coeficientul g din hamiltonianul efectiv, dar lasă neschimbat coeficientul b; de aceea, exponenții critici nu trebuie să depindă de g. În mod analog, transformînd simultan $\mathbf{r} \to \lambda\mathbf{r}$ și variabila de integrare $\eta \to \lambda\eta$ în integrala funcțională, modificăm pe b, dar nu și pe g și, din această cauză, exponenții critici nu pot depinde nici de b (modificarea coeficientului α este, în general, neimportantă, deoarece poate fi compensată prin schimbarea scării temperaturii t, care sigur nu se reflectă în exponenții critici).

În acest mod, trebuie să ne așteptăm că exponenții critici sînt aceiași pentru toate sistemele cu hamiltonianul efectiv de tipul (147.6). Totuși, ei pot diferi dacă simetria sistemului este astfel încît termenul pătratic în

derivate din hamiltonianul efectiv are forma mai generală (146.4) (în cazul unui singur parametru de ordine).

Urmînd această linie de considerații, ne putem aștepta ca și în cazuri mai generale, cînd schimbarea de simetrie la tranziție este descrisă de cîțiva parametri de ordine, exponenții critici să depindă numai de structura hamiltonianului efectiv, dar nu și de valoarea concretă a coeficienților care apar în acesta. Prin structura hamiltonianului vom înțelege numărul și forma invarianților de ordinul patru (și, de asemenea, semnul și valoarea relativă a coeficienților acestor invarianți) și forma termenilor pătratici în derivatele parametrului de ordine. Problemele care apar în legătură cu cele de mai sus încă nu sînt studiate suficient.

În sfîrșit, să spunem cîteva cuvinte despre calculul termenilor succesivi din dezvoltarea sumei statistice (147.5-6) după puterile lui b. Fie $h=0$, $t<0$, astfel că $\overline{\eta}=0$; pentru $b=0$ hamiltonianul efectiv

$$H_{ef}^{(0)}=V\sum_{k<k_0}(\alpha t+gk^2)|\eta_{\mathbf{k}}|^2 \qquad (147.7)$$

se descompune într-o sumă de termeni, fiecare dintre aceștia depinzînd numai de o singură mărime $\eta_{\mathbf{k}}$; în acest caz, integrala statistică se calculează ușor (v. problema). Termenii următori ai dezvoltării (care conțin deja „interacția" între fluctuații cu diferiți $\mathbf{k}$) reprezintă produse de diferiți $\eta_{\mathbf{k}}$, mediate cu distribuția gaussiană $[\sim\exp(-H_{ef}^{(0)}/T_c)]$. Pentru astfel de integrale este adevărată teorema conform căreia valoarea medie a produsului de mai multe variabile $\eta_{\mathbf{k}}$ este egală cu suma produselor de valori medii pe perechi, luate în toate modurile posibile. Fiecare medie de acest tip este o funcție de corelație a fluctuațiilor (în spațiul $\mathbf{k}$) și, în acest fel, calculul termenilor succesivi din dezvoltarea după b se reduce la calculul unor integrale din produse de funcții de corelație[1]. Pe măsura apropierii de punctul de tranziție, aceste integrale diverg, însă nu este posibil de a le separa pe cele care diverg „mai puternic" și care ar putea fi sumate[2].

Din cele de mai sus se înțelege că tipul singularității nu depinde de prezența termenilor de ordin mai înalt din dezvoltarea potențialului efectiv după puterile lui η. De aceasta nu este greu să ne convingem, deoarece astfel de termeni duc la integrale care converg mai slab decît integralele care apar din termenul $\sim\eta^4$.

Problemă

Să se găsească corecția fluctuantă la căldura specifică în domeniul de aplicabilitate al teoriei Landau (*A. P. Levaniuk*, 1963).

---

[1] Teorema aceasta joacă aici același rol ca și teorema Wick din electrodinamica cuantică, iar diferiții termeni ai seriei pot fi reprezentați prin diagrame analoge cu diagramele Feynman. O astfel de „tehnică de diagrame" pentru calculul sumei statistice poate fi găsită în cartea: A. Z. Pataşinski, V. L. Pokrovski, *Fluctuaționaia teoria fazovih perehodov*, Nauka, Moskva, 1982.

[2] O astfel de separare este posibilă în teoria formală a tranzițiilor de fază în spațiul cu patru dimensiuni (în acest caz integralele diverg logaritmic pentru $t\to 0$). Această metodă a fost dezvoltată de Wilson (*K. G. Wilson*, 1971), care a reușit să calculeze exponenții critici într-un spațiu cu „4-ε dimensiuni" (cu ε mic) și apoi a extrapolat rezultatele la $\varepsilon=1$.

Soluție. Efectuăm calculele pentru faza simetrică, în absența cîmpului. În primă aproximație, hamiltonianul efectiv este dat de expresia (147.7). Calculul integralei după formula (147.5) ne dă

$$\Omega-\Omega_0=-T_c\sum_{k<k_0}\ln\frac{\pi T}{V(\alpha t+gk^2)}=T_cV\int_0^{k_0}\ln\frac{V(\alpha t+gk^2)}{\pi T}\,\frac{2\pi k^2}{(2\pi)^3}\,dk$$

(integrarea se face numai pe jumătate din spațiul k, deoarece $\eta_{\mathbf{k}}$ și $\eta_{-\mathbf{k}}$ nu sînt independente). Reprezentînd corecția mică la potențialul Ω, această expresie ne dă corecția și la potențialul Φ. Derivînd de două ori această expresie în raport cu t, obținem corecția la căldura specifică

$$C_p-C_{p0}=\frac{T_c^2V\alpha^2}{4\pi^2}\int_0^{\infty}\frac{k^2\,dk}{(\alpha t+gk^2)^2}=\frac{T_c^2V\alpha^{3/2}}{16\pi g^{3/2}}\,\frac{1}{\sqrt{t}}. \qquad (1)$$

Cerînd ca această corecție să fie mică în comparație cu saltul căldurii specifice (143.8), ajungem din nou la condiția de aplicabilitate a teoriei Landau (146.15), sub forma

$$\alpha|t|\gg\frac{T_c^2b^2}{32\pi^2g^3}. \qquad (2)$$

Atragem atenția asupra mărimii neobișnuite a coeficientului de la numitorul acestei expresii.

§ 148. Exponenți critici

Teoria existentă a tranzițiilor de fază de speța a doua se bazează pe cîteva ipoteze, care — deși nu sînt demonstrate riguros — sînt totuși pe deplin plauzibile. Aceste ipoteze sînt susținute atît de datele experimentale, cît și de o serie de calcule numerice, făcute pe modele simple.

Aceste date ne permit să afirmăm că, pentru $T\to T_c$, totdeauna derivata $\partial C_p/\partial T$ tinde către infinit și, în multe cazuri, tinde către infinit însăși căldura specifică, C_p. Chiar și numai din aceste două afirmații putem trage o serie de concluzii cu privire la comportarea altei mărimi termodinamice. Să urmărim această idee în ipoteza că tinde către infinit însăși capacitatea calorică (*A. B. Pippard*, 1956).

Tinderea către infinit a lui $C_p=T(\partial S/\partial T)_P$ înseamnă că entropia corpului poate fi scrisă sub forma

$$S=S[T,\,P-P_c(T)]$$

unde $P=P_c(T)$ este ecuația curbei tranziției de fază în planul $(P,\,T)$, iar derivata acestei funcții în raport cu cel de al doilea argument tinde, pentru $P-P_c\to 0$, către infinit. Notînd această derivată cu semnul „prim" și reținînd numai termenii care diverg, avem

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P=-S'\frac{dP_c}{dT},\qquad -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T=S'$$

de unde

$$C_p=T_c\frac{dP_c}{dT}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\quad\text{pentru}\quad T\to T_c \qquad (148.1)$$

adică coeficientul de dilatare termică tinde către infinit după aceeași lege ca și C_p.

După cum ne dăm seama ușor, deducerea de mai sus constă în egalarea cu zero a părții divergente a derivatei lui S de-a lungul curbei punctelor de tranziție. De aceea, este natural ca formula (148.1) să coincidă ca formă cu egalitatea (143.10) (obținută pe calea derivării de-a lungul aceleași curbe la egalității $\Delta S=0$), care se deosebește de aceasta numai prin lipsa semnului Δ. De aceea, se mai poate scrie o relație, prin analogie cu (143.9),

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\frac{dT_c}{\partial P}=\frac{C_p}{T_c}\left(\frac{dT_c}{dP}\right)^2, \qquad (148.2)$$

adică compresibilitatea izotermă tinde și ea către infinit [în baza lui (16.14) compresibilitatea adiabatică rămîne finită]. În ceea ce privește capacitatea calorică C_v, ea rămîne finită, iar din (143.14) se vede că în punctul de tranziție nu are nici salt: deoarece partea dreaptă a egalității (143.14) este egală cu zero, datorită faptului că $(\partial V/\partial P)_T$ devine infinită, rezultă că $\Delta C_v=0$[1]. Același lucru este adevărat și pentru derivata $(\partial P/\partial T)_V$, deoarece înlocuirea lui (148.2) în (16.10) arată că pe curba de tranziție

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=\frac{dP_c}{dT}. \qquad (148.3)$$

Subliniem că rezultatele de mai sus depind esențial de faptul că punctele de tranziție de fază de ordinul doi formează o curbă în planul P, T (iar panta acestei curbe este finită).

Să scriem dependența de temperatură a capacității calorice, în domeniul fluctuațiilor, sub forma

$$C_p\backsim|t|^{-\alpha} \qquad (148.4)$$

unde din nou $t=T-T_c$). Vom vedea mai departe în acest paragraf că este corect să considerăm că valoarea exponentului α este aceeași de ambele părți ale punctului de tranziție (același lucru fiind adevărat și pentru alți exponenți care vor fi definiți în continuare). Desigur, coeficienții de proporționalitate din (148.4) de cele două părți sînt diferiți[2].

Legea de tindere către zero a valorii de echilibru a parametrului de ordine în faza nesimetrică se scrie sub forma

$$\eta\backsim(-t)^\beta, \quad \beta>0. \qquad (148.5)$$

Prin însăși definiția sa, exponentul β se referă numai la faza nesimetrică[3].

Pentru descrierea fluctuațiilor parametrului de ordine se introduce exponentul ν, care determină dependența de temperatură a razei de corelație

$$r_c\backsim|t|^{-\nu}, \quad \nu<0 \qquad (148.6)$$

---

[1] Faptul că C_v nu tinde către infinit pe curba de tranziție este evident și din aceea că aceasta ar duce la egalitatea $C_v=T(dV_c/dT)^2(\partial P/\partial V)_T$ [compară cu (143.14)], care sigur este imposibilă avînd în vedere că C_v este pozitiv, iar $(\partial P/\partial V)_T$ este negativă. Capacitatea calorică C_v are, totuși, derivată infinită pe curba de tranziție (v. problema).

[2] Deoarece căldura $\int C_p\,dT$ trebuie să fie în fiecare caz finită, rezultă clar $\alpha<1$. Dacă tinde spre infinit nu însăși capacitatea calorică, ci numai $\partial C_p/\partial T$, atunci $-1<\alpha<1$; expresia (148.4) va determina în acest caz doar partea singulară a capacității calorice: $C_p=C_{p0}+C_{p1}|t|^{-\alpha}$.

[3] Pentru precizare vom considera aici și în cele ce urmează că faza nesimetrică corespunde temperaturilor $t<0$.

și exponentul ζ, care descrie legea de descreștere a funcției de corelație cu distanța la $t=0$

$$G(r)\sim r^{-(d-2+\zeta)} \tag{148.7}$$

unde d este dimensiunea spațiului ($d=3$ pentru corpurile obișnuite). Scrierea lui (148.7) sub această formă are drept scop de a da o definiție comodă și pentru sistemele bidimensionale ($d=2$). Legea (148.7) se referă și la valorile diferite de zero ale lui $|t|\ll T_c$, dar numai pentru distanțe $r\ll r_c$.

Exponenții puterilor din legile (148.4-7) se numesc *critici*. Trebuie subliniat că gradul de exactitate cu care se vor deduce mai departe relațiile între exponenții critici nu permite să se facă distincție între factorii logaritmici și cei de putere. În acest sens, de exemplu, un exponent nul poate să însemne atît tinderea mărimii respective către o constantă, cît și creșterea ei logaritmică.

Alți exponenți critici se introduc pentru a descrie proprietățile corpului în domeniul de fluctuații în prezența unui cîmp extern h. În acest scop trebuie să distingem între cazul cîmpurilor „slabe" sau al celor „intense" în sensul indicat la sfîrșitul § 144: $h\ll h_t$ sau $h\gg h_t$, unde h_t este valoarea cîmpului la care parametrul indus de cîmp $\eta_{ind}\sim\chi h$ devine de același ordin de mărime ca și parametrul de ordine spontan $\eta_{sp}(t)$. La domeniul cîmpurilor slabe se referă exponentul γ, care determină legea de variație a susceptibilității

$$\chi\sim|t|^{-\gamma},\quad \gamma>0. \tag{148.8}$$

La același domeniu putem considera și exponenții introduși mai sus: legile (148.4-6) definite la cîmp nul pot fi acceptate și în cazul limită al cîmpurilor slabe.

În cazul invers al cîmpurilor puternice, introducem exponenții critici care determină dependența mărimilor termodinamice și a razei de corelație de cîmp

$$C_p\sim h^{-\varepsilon} \tag{148.9}$$

$$\eta\sim h^{1/\delta}\qquad(\delta>0) \tag{148.10}$$

$$r_c\sim h^{-\mu}\qquad(\mu>0) \tag{148.11}$$

(pentru precizare vom considera că $h>0$)[1].

Universalitatea legilor limită de comportare a substanței în domeniul de fluctuații din apropierea punctului de tranziție de fază de ordinul doi are același sens cu cel discutat în paragraful precedent și înseamnă totodată universalitatea exponenților critici. Astfel, trebuie să ne așteptăm ca valorile lor să fie aceleași pentru toate tranzițiile cu schimbare de simetrie care sînt descrise de un singur parametru de ordine.

Exponenții critici sînt legați între ei printr-o serie de relații, exacte. O parte dintre aceste relații rezultă direct din definiția diferiților exponenți; să ne ocupăm în continuare cu deducerea lor.

În § 144 s-a arătat că aplicarea cîmpului extern h estompează tranziția de fază, care acum se întinde pe un anumit interval de temperatură. Mărimea

[1] Teoria lui Landau corespunde următoarelor valori ale exponenților critici:

$$\alpha=0,\ \beta=1/2,\ \gamma=1,\ \delta=3,\ \varepsilon=0,\ \mu=1/3,\ \nu=1/2,\ \zeta=0.$$

acestui interval t poate fi evaluată din condiția amintită mai sus $\eta_{ind}(h) \sim \eta_{sp}(t)$, care acum trebuie înțeleasă ca o condiție pentru t la h dat. Conform definițiilor (148.5) și (148.8) avem

$$\eta_{sp} \sim |t|^{\beta}, \quad \eta_{ind} = \chi h \sim h|t|^{-\gamma}$$

și egalarea celor două mărimi ne dă

$$|t|^{\beta+\gamma} \sim h. \tag{148.12}$$

Pe de altă parte, același interval de temperaturi pe care se întinde acum tranziția poate fi evaluat și din condiția ca partea determinată de cîmp a potențialului termodinamic $(-V\eta h)$ să coincidă, ca ordin de mărime, cu termenul termic; ultimul este: $\sim t^2 C_p$, deoarece $C_p = -T\,\partial^2\Phi/\partial T^2$. De aici găsim: $|t|^{2-\alpha-\beta} \sim h$ și, exprimînd h prin t din (148.12), ajungem la egalitatea

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 0 \tag{148.13}$$

(*J. W. Essam, M. E. Fischer*, 1963).

Mai departe să folosim faptul că la limita domeniului de întindere a tranziției [adică acolo unde este îndeplinită condiția (148.12)] putem exprima, în egală măsură, fiecare dintre mărimile termodinamice prin temperatura t sau prin cîmpul h. Din acest motiv, avem, de exemplu

$$\eta \sim |t|^{\beta} \sim h^{1/\delta}$$

și, exprimînd h prin t cu ajutorul formulei (148.12), găsim egalitatea

$$\beta\delta = \beta + \gamma \tag{148.14}$$

(*B. Widom*, 1964). Prin aceeași metodă, pornind de la cele două reprezentări ale capacității calorice C_p, găsim

$$\varepsilon(\beta + \gamma) = \alpha. \tag{148.15}$$

Egalitățile (148.14-15) leagă între ei exponenții critici care determină dependența de temperatură a mărimilor termodinamice în cîmpuri slabe și dependența lor de h în cîmpuri puternice.

Prin aceeași metodă se pot obține egalități între exponenții critici care determină comportarea razei de corelație[1]

$$\beta(\beta + \gamma) = \nu. \tag{148.16}$$

În sfîrșit, încă o relație poate fi obținută pe calea evaluării expresiilor care se află în cei doi membri ai formulei (146.13). Conform cu (146.2) și cu definiția (148.8), media pătratului fluctuațiilor în volumul V este

$$\langle (\Delta\eta)^2 \rangle_V = \frac{T_c \chi}{V} \sim |t|^{-\gamma}.$$

Integrala din funcția de corelație determină domeniul spațial în care această funcție este esențial diferită de zero și, conform cu definiția (148.7), ordinul ei de mărime este $\sim r_c^{-(d-2+\zeta)}$. De aceea, mărimea integralei (în spațiul d-dimensional) este

$$\sim r_c^{\,d} r_c^{-(d-2+\zeta)} = r_c^{\,2-\zeta} \sim |t|^{-\nu(2-\zeta)}.$$

---

[1] Observăm că din (148.14—16) rezultă în mod evident egalitățile

$$\beta\delta\varepsilon = \alpha, \quad \beta\delta\mu = \nu, \quad \varepsilon\nu = \alpha\mu.$$

Comparînd cele două expresii obținem egalitatea

$$\nu(2-\zeta)=\gamma. \tag{148.17}$$

În acest fel am obținut cinci relații care leagă între ei opt exponenți. Aceste relații ne permit, prin urmare, să exprimăm toți acești exponenți prin trei dintre ei, aleși ca independenți.

În particular, din aceste relații rezultă identitatea exponenților „de temperatură" α, γ, ν de cele două părți ale punctului de tranziție. Într-adevăr, dacă, de exemplu, γ ar fi diferit pentru $t>0$ și $t<0$, atunci din (148.14) ar rezulta că și exponentul δ ar depinde de semnul lui t. Pe de altă parte, însă, acest exponent se referă la cîmpuri puternice, care satisfac condiția $h \gg h_t$ și care nu depind de semnul lui t; ca urmare nici el nu poate depinde de acest semn (același lucru este adevărat și pentru ceilalți doi exponenți „de cîmp" ε și μ). Din relațiile (148.13) și (148.16) rezultă apoi și independența de semnul lui t a exponenților α și ν.

Rezultatele obținute ne permit să tragem cîteva concluzii despre funcțiile termodinamice ale sistemului în cazul unei relații arbitrare între t și h. Să demonstrăm aceasta pe cazul funcției $\eta(t, h)$.

Să reprezentăm această funcție sub forma

$$\eta=h^{1/\delta}f\left(\frac{t}{h^{1/\beta\delta}},\ t\right)$$

(la un P dat). Alegerea primului argument al funcției f este dictată de condiția (148.12), care separă cazul cîmpurilor slabe de cel al cîmpurilor intense [unde, conform cu (148.14), s-a înlocuit $\beta+\gamma=\beta\delta$]; acest argument parcurge toate valorile, de la mici la mari. Argumentul t este mic în apropierea punctului de tranziție și pentru obținerea termenului principal al funcției $\eta(t, h)$ trebuie pus egal cu zero. În acest fel ajungem la relația

$$\eta(t, h)=h^{1/\delta}f\left(\frac{t}{h^{1/\beta\delta}}\right),\quad h>0 \tag{148.18}$$

unde funcția f este funcție numai de singurul argument $x=t/h^{1/\beta\delta}$. Expresia (148.18) a fost scrisă pentru $h>0$; avînd în vedere simetria sistemului în raport cu schimbarea simultană a semnului lui h și η, formula pentru $h<0$ se obține din (148.18) prin simpla schimbare $h\to -h$, $\eta\to -\eta$.

În cîmpuri puternice ($x \ll 1$) trebuie să obținem legea limită (148.10); aceasta înseamnă că

$$f(x)=\text{const. la } x\to 0. \tag{148.19}$$

Mai mult decît atît, pentru $h\neq 0$ parametrul de ordine este diferit de zero atît pentru $t>0$, cît și pentru $t<0$ și punctul $t=0$ nu are nimic special din punct de vedere fizic; aceasta înseamnă că funcția $f(x)$ se poate dezvolta după puterile întregi ale lui x.

În cîmpuri slabe, la $t<0$ parametrul de ordine urmează legea (148.5), iar pentru $t>0$ trebuie să avem $\eta=\chi h$ cu χ dat de (148.8); din aceste proprietăți rezultă că

$$f(x)\sim(-x)^{\beta} \text{ pentru } x\to -\infty;\ f(x)\sim x^{-\gamma} \text{ pentru } x\to\infty. \tag{148.20}$$

Noțiunea de cîmp slab presupune $t\neq 0$. Pentru o valoare dată, diferită de zero, a lui t, valoarea zero a cîmpului nu este un punct special al funcțiilor

termodinamice. De aceea, funcția $\eta(t, h)$ pentru $t \neq 0$ poate fi dezvoltată după puterile întregi ale variabilei h (și această dezvoltare este diferită pentru $t>0$ și $t<0$). Pentru formularea corectă a acestei proprietăți ar trebui să scriem $\eta(t, h)$ nu sub forma (18.18), ci în funcție de variabila $h/|t|^{\beta\delta}$.

Considerații analoge se pot aplica și funcției de corelație a fluctuațiilor parametrului de ordine. Astfel, în lipsa cîmpului, aceasta depinde nu numai de distanța r, ci și de parametrul t. În apropierea punctului de tranziție funcția de corelație $G(r; t)$ poate fi reprezentată sub forma

$$G(r; t) = \frac{1}{r^{d-2+\zeta}} g(rt^{\nu}), \tag{148.21}$$

adică cu ajutorul unei funcții de o singură variabilă $x = rt^{\nu}$. Pentru $x \to 0$ această funcție tinde către o limită constantă [în concordanță cu definiția (148.7)], iar pentru $x \to \infty$ scade exponențial, raza de corelație — ca funcție de temperatură — urmînd legea (148.6).

Problemă

Să se determine variația cu temperatura pentru $t \to 0$ a derivatei $\partial C_v / \partial T$, dacă C_p tinde către infinit conform cu (148.4) cu $\alpha > 0$.

Soluție. Cu o precizie mai mare decît cea din (148.1—2), scriem pentru $t \to 0$

$$C_p = T_c \frac{dP_c}{dT} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + a$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \frac{dP_c}{dT} + \frac{b}{T_c} \frac{dT_c}{dP}$$

unde a și b sînt constante. Înlocuind aceste expresii în (16.9), găsim

$$C_v \approx a - b - \frac{b^2}{C_p}.$$

Dacă C_p crește ca $|t|^{-\alpha}$, atunci $\partial C_v / \partial T \sim |t|^{-(1-\alpha)}$. Pentru $t=0$ funcția $C_v(t)$ are maxim în punctul unghiular cu tangenta verticală.

§ 149. Invarianța de scară

Relațiile (148.13-17) nu sînt legate în nici un fel de caracterul fluctuațiilor în apropierea punctului de tranziție[1]. Alte concluzii asupra exponenților critici se pot obține numai dacă se fac ipoteze precise cu privire la caracterul acestor fluctuații.

Reamintim că în teorie intră, în general, două dimensiuni caracteristice, ce determină distribuția spațială a fluctuațiilor, adică raza de corelație r_c și dimensiunea r_0 a porțiunii din corp în care media pătratului fluctuațiilor parametrului de ordine este comparabilă cu valoarea sa caracteristică de echilibru[2]. Inegalitatea (146.14), care descrie aplicabilitatea teoriei Landau,

[1] De aceea este natural ca aceste relații să fie satisfăcute și în teoria Landau.

[2] Se înțelege că este vorba despre distribuții numai la distanțe mari în comparație cu dimensiunile atomice.

se poate scrie ca $r_c \gg r_0$ [într-adevăr, conform cu (146.13) și (146.11) avem în volumul $V \sim r_0^3$: $<(\Delta\eta)^2> \sim T_c/gr_0$ și egalînd această mărime cu $\eta^2 \sim \alpha|t|/b$, găsim $r_0 \sim T_c b/g\alpha|t|$; comparația cu r_c (146.12) duce la condiția (146.15)]. Pentru $t \to 0$, r_0 crește mai repede decît r_c și, la limita domeniului Landau, ele devin egale. Ipoteza fundamentală asupra domeniului de fluctuații [determinat de inegalitatea inversă lui (146.15)] constă în aceea că în el nu există, în general, nici un parametru mic al teoriei. În particular, trebuie să avem peste tot $r_0 \sim r_c$, astfel că r_c devine unica dimensiune ce caracterizează fluctuațiile. Această ipoteză poartă numele de *ipoteza invarianței de scară* (*L. Kadanoff*, 1966; *A. Z. Patașinski, V. L. Pokrovski*, 1966).

Pentru evaluarea fluctuațiilor în volumul $V \sim r_c^3$ se poate folosi formula (146.2)[1]. Înlocuind în condiția

$$\frac{T_c \chi}{V} \sim \eta^2 \tag{149.1}$$

volumul $V \sim r_c^d$ și exprimînd apoi toate mărimile χ, r_c, η prin puteri ale lui t conform cu definiția exponenților critici, obținem egalitatea $\nu d - \gamma = 2\beta$ sau, cu ajutorul lui (148.13),

$$\nu d = 2 - \alpha. \tag{149.2}$$

Adăugînd și această relație la cele deja obținute în § 148, putem exprima toți exponenții critici numai prin doi dintre ei, care sînt independenți[2].

Cerința invarianței de scară ne permite să obținem în mod unitar toate relațiile între exponenții critici. În acest scop să formulăm mai precis această ipoteză.

Să presupunem că toate distanțele spațiale se modifică de același număr de ori: $\mathbf{r} \to \mathbf{r}/u$ cu o anumită constantă u. Atunci invarianța de scară constă în a afirma că putem schimba scara tuturor mărimilor t, h, η astfel încît toate formulele teoriei să rămînă invariante. Cu alte cuvinte, putem alege astfel exponenții Δ_t, Δ_h, Δ_η (așa-numitele dimensiuni de scară) în transformările

$$t \to tu^{\Delta_t}, \quad h \to hu^{\Delta_h}, \quad \eta \to \eta u^{\Delta_\eta} \text{ pentru } \mathbf{r} \to \mathbf{r}/u \tag{149.3}$$

încît din toate relațiile factorul u să dispară.

În particular, schimbarea de scară spațială trebuie să ducă automat la o modificare corespunzătoare a razei de corelație a fluctuațiilor ($r_c \to r_c/u$); aceasta va asigura invarianța expresiei asimptotice a funcției de corelație [$\sim \exp(-r/r_c)$]. Conform cu definițiile (148.6) și (148.11), la $h = 0$ raza de corelație $r_c = \text{const.}\ t^{-\nu}$ și pentru $t = 0$, $r_c = \text{const.}\ h^{-\mu}$. Efectuînd transformările (149.3) și impunînd invarianța coeficienților în aceste expresii, obținem

$$\Delta_t = \frac{1}{\nu}, \quad \Delta_h = \frac{1}{\mu}. \tag{149.4}$$

Mai departe să examinăm variația potențialului termodinamic la o variație mică a cîmpului h. Conform cu (144.2) avem

$$d\Phi = -V\eta\, dh$$

---

[1] Observăm că sub această formă (adică exprimată prin susceptibilitatea χ) această formulă are un caracter general și nu se bazează pe ipotezele teoriei Landau (v. nota de la pag. 426).

[2] În teoria Landau nu există invarianță de scară [și, din acest motiv, nu este adevărată egalitatea (149.2)].

(pentru t=const. și, ca întotdeauna, P=const.). La o transformare de scară volumul $V \to V/u^d$; cerînd ca expresia $d\Phi$ să nu se schimbe, adică

$$Vu^{-d} \cdot \eta u^{\Delta_\eta} \cdot dh\, u^{\Delta_h} = V\eta\, dh$$

obținem

$$\Delta_\eta = d - \Delta_h = d - \frac{1}{\mu}. \tag{149.5}$$

În acest fel, dimensiunile Δ_t, Δ_h, Δ_η se exprimă prin doi exponenți critici μ și ν. Impunerea invarianței de scară la relațiile care urmează în continuare va duce la exprimarea celorlalți exponenți critici numai prin aceștia doi.

Să impunem condiția de invarianță de scară „ecuației de stare" a sistemului, adică expresiei parametrului de ordine funcție de temperatură și cîmp: $\eta = \eta(t, h)$. Aceasta se exprimă prin

$$\eta(tu^{\Delta_t}, hu^{\Delta_h}) = u^{\Delta_\eta}\eta(t, h).$$

Soluția acestei ecuații funcționale are forma

$$\eta(t, h) = h^{\Delta_\eta/\Delta_h} f\left(\frac{t}{h^{\Delta_t/\Delta_h}}\right), \quad \eta(t, h) = h^{\mu d - 1} f\left(\frac{t}{h^{\mu/\nu}}\right). \tag{149.6}$$

Considerații analoge pot fi aplicate și potențialului termodinamic $\Phi(t, h)$ (mai exact, părții lui singulare, despre care va fi vorba mai jos). Fiind o mărime aditivă, potențialul termodinamic total al corpului este proporțional cu volumul. De aceea, invarianța acestuia la o transformare de scară se exprimă prin

$$\frac{1}{u^d}\Phi(tu^{\Delta_t}, hu^{\Delta_h}) = \frac{1}{u^d}\Phi(tu^{1/\nu}, hu^{1/\mu}) = \Phi(t, h).$$

De aici

$$\Phi(t, h) = h^{d\mu}\, \varphi\left(\frac{t}{h^{\mu/\nu}}\right) \tag{149.7}$$

Desigur, funcțiile f și φ din (149.6-7) sînt legate între ele, deoarece $-\partial\Phi/\partial h = \eta V$. Expresiile (149.6-7) sînt scrise aici pentru $h > 0$; avînd în vedere simetria hamiltonianului efectiv în raport cu schimbarea $h \to -h$, $\eta \to -\eta$, formulele pentru $h < 0$ se obțin cu ajutorul transformării respective din cele deja scrise[1].

Să facem în continuare cîteva considerații pe baza formulei (149.7). Așa cum s-a specificat în legătură cu (148.18), pentru un h dat, diferit de zero, funcțiile termodinamice nu au singularități în t și, de aceea, pot fi dezvoltate după puterile întregi ale acestei variabile. Aceasta înseamnă că pentru $h \neq 0$, $t \to 0$ funcția $\varphi(x)$ din (149.7) se dezvoltă în serie după puterile întregi ale variabilei mici $x = t/h^{\mu/\nu}$. Primii termeni ai acestei dezvoltări ne dau

$$\Phi(t, h) \backsim h^{\mu d}\left[1 + c_1 \frac{t}{h^{\mu/\nu}} + c_2 \frac{t^2}{h^{2\mu/\nu}} + \ldots\right] \tag{149.8}$$

[1] Reamintim încă o dată că în hamiltonianul efectiv η figurează ca variabilă de integrare în integrala funcțională din suma statistică. În formulele termodinamice prin η se înțelege valoarea de echilibru a parametrului de ordine, care este dat de derivata $\partial\Omega/\partial h$ (sau $\partial\Phi/\partial h$) din potențialul termodinamic, determinat de integrala statistică. Simetria hamiltonianului efectiv se reflectă și în simetria relațiilor termodinamice respective.

unde c_1, c_2 sînt coeficienți constanți. Impunînd acum condiția ca parametrul de ordine și capacitatea calorică, dați de formulele

$$\eta = -\frac{1}{V}\frac{\partial \Phi}{\partial h},\quad C_p \approx -T_c \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2},$$

să aibă, la $t \to 0$, forma $\eta \sim h^{1/\delta}$ și $C_p \sim h^{-\varepsilon}$ (care corespunde cazului cîmpurilor tari) obținem două relații între exponenții critici

$$(\mu d - 1)\delta = 1,\quad \mu\left(\frac{2}{\nu} - d\right) = \varepsilon;$$

este ușor de verificat că ele rezultă din relațiile deja deduse mai sus prin alte metode.

Fie acum t diferit de zero; în acest caz, funcțiile termodinamice nu au singularități cînd facem variabila h să tindă către zero și deci funcția $\Phi(t, h)$ poate fi dezvoltată după puterile întregi ale lui h. Aceasta înseamnă că pentru $h \to 0$, $t \neq 0$ dezvoltarea funcției $\varphi(x)$ după variabila mică $1/x = h^{\mu/\nu}/t$ trebuie să aibă forma

$$\varphi(x) \sim x^{\nu d}[1 + c_1 x^{-\nu/\mu} + c_2 x^{-2\nu/\mu} + \ldots];$$

factorul $x^{\nu d}$ compensează puterea neîntreagă $h^{d\mu}$, iar variabila dezvoltării $x^{-\mu/\nu} \sim h$. Dezvoltarea este, totuși, diferită pentru $t > 0$ și pentru $t < 0$. Pentru $t > 0$ potențialul $\Phi(t, h)$ conține numai puteri pare ale lui h, deoarece derivata $-\partial\Phi/\partial h = V\eta$ trebuie să fie (în faza simetrică) funcție impară de h

$$\Phi \sim t^{\nu d}\left[1 + c_2 \frac{h^2}{t^{2\nu/\mu}} + \ldots\right],\quad t > 0,\ h \to 0. \tag{149.9}$$

Pentru $h \to 0$ capacitatea calorică urmează legea $t^{-\alpha}$, iar parametrul de ordine este dat de $\eta = \chi h \sim h t^{-\gamma}$ (corespunzînd cazului cîmpurilor slabe); ne convingem ușor că relația care se obține de aici este, de asemenea, echivalentă cu una deja cunoscută. Dacă temperatura $t < 0$, atunci dezvoltarea lui $\Phi(t, h)$ pentru $h \to 0$ conține toate puterile întregi ale lui h

$$\Phi \sim (-t)^{\nu d}\left[1 + c_1 \frac{h}{(-t)^{\nu/\mu}} + c_2 \frac{h^2}{(-t)^{2\nu/\mu}} + \ldots\right],\quad t < 0,\ h \to 0 \tag{149.10}$$

(se înțelege, cu alți coeficienți c_1, c_2[1]). Se verifică ușor că pentru parametrul de ordine spontan (care nu depinde de h) se obține legea care trebuie: $(-t)^{\beta}$.

Despre transformarea razei de corelație am vorbit mai sus. Rămîne să examinăm funcția de corelație a fluctuațiilor parametrului de ordine η pentru $t \to 0$ și să impunem invarianța de scară expresiei

$$G(r) = \text{const.}\ r^{-(d-2+\zeta)},\quad (t = 0)$$

Pentru aceasta trebuie să considerăm că mărimile fluctuante $\eta(\mathbf{r})$ în diferite puncte ale spațiului se transformă independent, ca și valoarea medie a lui

[1] Dacă (149.10) se referă, să spunem, la cîmpuri $h > 0$, atunci formula pentru $h < 0$ se obține din ea prin transformarea $h \to -h$. Reamintim (v. § 144) că pentru $t < 0$ stările cu cîmpuri de semn diferit se referă la faze fizic „identice", care se deosebesc prin semnul parametrului de ordine (atît spontan cît și cel indus de cîmp); pentru $h \to 0$ aceste două faze sînt în echilibru una cu cealaltă.

η[1]. Atunci, funcția de corelație se transformă ca $G \to Gu^2\Delta_\eta$ și obținem condiția

$$d+2-\frac{2}{\mu}=\zeta. \tag{149.11}$$

Și această relație este o consecință a celor deja cunoscute.

În încheiere să ne oprim asupra valorilor numerice ale exponenților critici. Datele experimentale și rezultatele numerice duc la concluzia că (în cazul tridimensional) exponenții α și ζ sînt destul de mici: $\alpha \sim 0{,}1$, $\zeta \sim 0{,}05$. În prima linie a tabelului de mai jos sînt date valorile numerice ale celorlalți exponenți dacă luăm $\alpha=\zeta=0$ ($d=3$). În linia a doua sînt date valorile acestor coeficienți dacă α și ζ sînt obținuți prin metoda lui Wilson amintită în § 147 [pentru tranzițiile care sînt descrise de un hamiltonian efectiv de tipul (147.6) cu un singur parametru de ordine[2]]

α	β	γ	δ	ε	μ	ν	ζ
0	1/3	4/3	5	0	2/5	2/3	0
0,08	0,33	1,26	4,8	0,05	0,40	0,64	0,04

(149.12)

§ 150. Puncte izolate și puncte critice ale tranziției continue

Separînd faze de simetrie diferită, curba tranzițiilor de fază de ordinul doi (pe diagrama P, T), se înțelege, nu se poate termina simplu într-un punct. Totuși, ea poate să treacă într-o curbă de tranziție de fază de ordinul unu. Punctul în care una dintre curbe trece în cealaltă se poate numi *punct critic al tranziției de fază de ordinul doi*; în sens normal, el este analog cu punctul critic obișnuit (punctul K pe fig. 66; în această figură și pe cele următoare din acest paragraf curba continuă reprezintă curba punctelor de tranziție de fază de ordinul întîi, iar curba punctată — a celor de ordinul doi)[3].

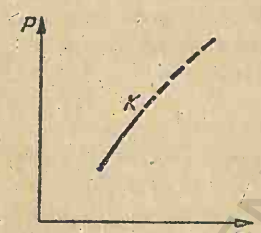


Fig. 66.

În cadrul teoriei lui Landau proprietățile substanței în vecinătatea acestui punct pot fi studiate prin aceleași metode ca și cele din § 143, prin dezvoltare după puterile parametrului de ordine (*L. D. Landau*, 1935).

În dezvoltarea (143.3) punctul critic se determină prin anularea ambilor coeficienți $A(P, T)$ și $B(P, T)$ (atît timp cît $A=0$ și $B>0$, avem de-a face cu o tranziție de fază de speța a doua, astfel că curba acestor tranziții se termină numai acolo unde B își schimbă semnul). Pentru stabilitatea stării corpului chiar în punctul critic este necesar ca termenul de ordinul cinci să

[1] Pentru aceasta este esențial să ne referim la distanțe r mici în comparație cu raza de corelație, dar mari față de distanțele interatomice.

[2] De observat că valoarea lui α prin această metodă conduce la o valoare nulă în cazul unui parametru de ordine cu două componente și devine negativă la un număr mai mare de componente (pentru hamiltoniene efective care depind numai de suma pătratelor $\eta^2=\eta_1^2+\eta_2^2+\ldots$)

[3] În literatură un astfel de punct se mai numește și *tricritic*.

fie identic nul[1], iar termenul de ordinul șase să fie pozitiv. În acest fel ajungem la dezvoltarea

$$\Phi(P, T, \eta)=\Phi_0(P, T)+A(P, T)\eta^2+B(P, T)\eta^4+D(P, T)\eta^6, \quad (150.1)$$

iar în punctul critic $A_{cr}=0$, $B_{cr}=0$, $D_{cr}>0$.

În faza nesimetrică minimul potențialului termodinamic ne dă

$$\eta^2=\frac{1}{3D}[-B+\sqrt{B^2-3AD}]. \quad (150.2)$$

Pentru entropia $S=-\partial\Phi/\partial T$ a acestei faze avem, omițînd termenii de ordin superior în η: $S=S_0-a\eta^2$, unde $a=\partial A/\partial T$. Derivînd încă o dată, găsim capacitatea calorică

$$C_p=\frac{Ta^2}{2\sqrt{B^2-3AD}} \quad (150.3)$$

unde s-a scris numai termenul al cărui numitor tinde către zero în punctul critic.

Să introducem temperatura $T_0=T_0(P)$, pentru care $B^2-3AD=0$; evident că pentru $P=P_{cr}$, T_0 coincide cu T_{cr}. Primul termen al dezvoltării lui B^2-3AD după puterile lui $T-T_0$ este

$$B^2-3AD=-3a_0D_0(T-T_0). \quad (150.4)$$

În apropierea punctului critic diferența $T_c(P)-T_0(P)$ este o mărime mică de ordinul doi; într-adevăr, pentru $T=T_c(P)$ avem $A=0$ și, de aceea, diferența

$$T_c(P)-T_0(P)=-\frac{B^2}{3a_0D_0} \quad (150.5)$$

adică, pentru $P\to P_{cr}$, tinde către zero ca B^2.

Înlocuind (150.4) în (150.3), găsim

$$C_p=\left(\frac{T^2a^3}{12D}\right)_{cr}^{1/2}\frac{1}{\sqrt{T_0-T}} \quad (150.6)$$

'cu aceeași precizie, coeficientul din această formulă poate fi luat pentru T_{cr} în loc de T_0). Astfel, căldura specifică a fazei nesimetrice crește în apropierea punctului critic ca $(T_0-T)^{-1/2}$.

Pentru stările care se află chiar pe curba tranziției de fază de ordinul doi, punînd în (150.3) $A=0$ [sau substituind (150.5) în (150.6)] avem,

$$C_p^{(II)}=\frac{T_{cr}a_{cr}^2}{2B}. \quad (150.7)$$

Tinzînd către zero în punctul critic, în vecinătatea lui, mărimea B este proporțională cu $T-T_{cr}$ (sau $P-P_{cr}$).

Să determinăm acum căldura specifică a fazei nesimetrice pe curba tranziției de fază de ordinul întîi, dar din nou în apropierea punctului critic. În punctele acestei curbe se găsesc în echilibru mutual două faze diferite — cea simetrică și cea nesimetrică. Valoarea parametrului η în cea de a doua

[1] Adică imposibilitatea de a forma invarianți de ordinul cinci din parametrii $\eta_1, \eta_2, \ldots$

se determină din condiția de echilibru $\Phi(\eta)=\Phi_0$, dar trebuie să punem totodată $\partial\Phi/\partial\eta=0$. Înlocuind Φ din (150.1), obținem ecuațiile

$$A+B\eta^2+D\eta^4=0, \quad A+2B\eta^2+3D\eta^4=0$$

de unde

$$\eta^2=-\frac{B}{2D}, \tag{150.8}$$

iar înlocuirea acestei valori din nou în ecuația $\Phi(\eta)=\Phi_0$ ne dă

$$4AD=B^2. \tag{150.9}$$

Aceasta este ecuația curbei tranziției de fază de ordinul întîi.

Căldura specifică a fazei nesimetrice pe această curbă se obține simplu prin substituirea lui (150.9) în (150.3)

$$C_p^{(1)}=\frac{T_{cr}^2 a_{cr}^2}{|B|}. \tag{150.10}$$

Comparația cu (150.7) arată că căldura specifică pe curba tranziției de fază de ordinul unu este de două ori mai mare decît aceeași mărime pe linia tranziției de fază de ordinul doi pentru aceeași distanță față de punctul critic. Căldura de tranziție din faza nesimetrică în cea simetrică este

$$q=T_{cr}(S_0-S)=\left(\frac{aT}{2D}\right)_{cr}|B|. \tag{150.11}$$

Să mai arătăm acum că linia tranziției de fază de ordinul întîi trece continuu, în punctul critic, în cea a tranziției de fază de ordinul doi, fără punct singular. Pe prima curbă derivata dT/dP se determină din condiția

$$2D\,dA+2A\,dD-B\,dB=0,$$

care se obține prin diferențierea ecuației (150.9). Ecuația curbei tranziției de fază de ordinul doi este $A=0$, astfel că dT/dP se determină prin condiția $dA=0$. Dar în punctul critic $A=0$, $B=0$ și ambele condiții coincid, astfel că dT/dP nu are salt. În mod analog, ne putem convinge de faptul că derivata a doua d^2T/dP^2 are un salt.

Știm deja că teoria Landau, pe care se bazează concluziile de mai sus, este aplicabilă în vecinătatea liniei tranziției de ordinul doi. Este interesant, totuși, că condiția de aplicabilitate a acestei teorii se îmbunătățește pe măsura apropierii de punctul critic, ceea ce se vede deja din inegalitatea (146.15), în al cărei membru drept intră mărimea B. Se înțelege că tinderea lui B către zero nu înseamnă că corecțiile fluctuante lipsesc total în punctul critic. Este, totuși, clar că ea duce la dispariția corecțiilor principale (de tip putere) în vecinătatea liniei de tranziție. Celelalte corecții au caracter logaritmic și conduc la faptul că rezultatele teoriei fluctuațiilor se deosebesc de rezultatele teoriei Landau numai prin puterea logaritmului distanței de la punctul critic. În particular, dT/dP este continuă în punctul critic.

Mai departe să ne oprim (din nou în cadrul teoriei Landau) la cîteva proprietăți ale punctelor de intersecție a curbelor tranziției de fază de ordinul întîi și doi.

Simetria fazei nesimetrice la tranziția de fază de ordinul doi se determină (așa cum s-a arătat în § 145) prin minimul termenilor de ordinul patru în dezvoltarea lui Φ ca funcție de coeficienții $\gamma_i = \eta_i/\eta$. Dar acești coeficienți depind de asemenea și de P și T; de aceea, se poate întîmpla ca pe diferite porțiuni ale liniei de tranziție fazele nesimetrice să aibă simetrii diferite.

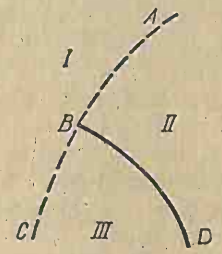


Fig. 67.

Fig. 68.

În cel mai simplu caz de acest gen avem de-a face cu intersecția liniilor[7] de tranziție de ordinul doi (curba AC pe fig. 67) cu o linie de tranziție de ordinul întîi (curba BD).

Domeniul I este faza simetrică, iar grupurile de simetrie ale fazelor II și III sînt subgrupuri ale grupului de simetrie a fazei I. Totuși, în general, ele nu sînt subgrupuri unul față de altul și, de aceea, curba BD care separă aceste faze este o linie de tranziție de ordinul întîi. În punctul B toate cele trei faze coincid[1].

În figura 68 sînt arătate cîteva tipuri de intersecție a unor curbe de tranziție de ordinul doi. Dacă I este faza cea mai simetrică, atunci grupurile de simetrie ale fazelor II și III sînt subgrupuri ale grupului de simetrie al fazei I; grupul de simetrie al fazei IV este, în același timp, subgrup al grupurilor de simetrie al fazelor II și III[2].

În sfîrșit, rămîne să examinăm cazul în care termenii de ordinul trei din dezvoltarea potențialului termodinamic nu sînt identic nuli. În acest caz condiția de existență a unor puncte de tranziție de fază continue cere anularea simultană a coeficienților $A(P, T)$ și $B_\alpha(P, T)$ ai invarianților de ordinul trei în dezvoltarea (145.6). Evident că acest lucru este posibil numai dacă există un singur invariant de ordinul trei; în caz contrar am obține mai mult de două ecuații pentru două necunoscute P și T. În prezența unui singur invariant de ordinul trei, avem două ecuații $A(P, T) = 0$ și $B(P, T) = 0$ pentru determinarea perechii corespunzătoare de variabile, adică punctele tranziției continue sînt puncte izolate.

Fiind izolate, aceste puncte trebuie să se afle în locuri determinate, la intersecția curbelor (în planul P, T) tranziției de fază de ordinul întîi. Avînd în vedere că astfel de puncte izolate ale tranziției continue încă nu s-au observat experimental, nu ne vom opri aici pentru a le studia mai amănunțit, limitîndu-ne numai la indicarea rezultatelor[3].

---

[1] Corecțiile fluctuante pot să ducă, probabil la apariția în punctul de intersecție B a unei singularități — un punct singular al liniilor AB și CB.

[2] Punctele de intersecție de tipul celor din fig. 67 se numesc în literatura de specialitate *bicritice*, iar cele de tipul din fig. 68 — *tetracritice*.

[3] Vezi: L. D. Landau, J.E.T.F., 7, 19 (1937) (Sobranie Trudov, tom. I, statia 28, Nauka, 1969).

Tipul cel mai simplu este reprezentat pe fig. 69, a. Faza *I* are simetria cea mai înaltă, iar fazele *II* și *III* mai joasă; în acest caz simetria fazelor *II* și *III* este aceeași și aceste faze se deosebesc numai prin semnul lui η. În punctul tranziției continue (*O* pe fig. 69) toate cele trei faze devin identice.

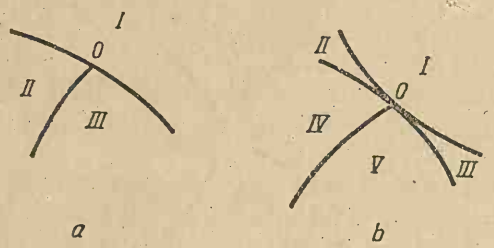


Fig. 69.

În cazuri mai complicate, în punctul tranziției continue se intersectează două (ca în fig. 69, b) sau mai multe curbe de tranziție de fază de ordinul unu. Faza *I* este cea mai simetrică, restul mai puțin simetrice, iar simetria fazelor *II* și *III* (și a fazelor *IV* și *V*) este aceeași și aceste faze se deosebesc numai prin semnul lui η.

§ 151. Tranziția de fază de ordinul doi în rețeaua bidimensională

Imposibilitatea determinării teoretice sub formă generală a exponenților critici face ca examinarea modelelor simple să prezinte un interes deosebit, permițînd astfel rezolvarea analitică exactă a problemei tranziției de fază de ordinul doi. Un astfel de model se referă la rețeaua bidimensională, pentru care problema tranziției de fază a fost rezolvată pentru prima dată de Onsager (*L. Onsager*, 1944)[1].

Modelul examinat reprezintă o rețea plană pătratică, formată din N noduri, în fiecare dintre acestea aflîndu-se un „dipol" cu axa perpendiculară pe planul rețelei. Dipolul poate avea numai două orientări, astfel că numărul total de configurații posibile ale dipolilor în rețea este[2] 2^N. Pentru a defini diferitele configurații vom proceda în modul următor. În fiecare nod al rețelei (cu coordonate întregi k, l) facem să-i corespundă variabila σ_{kl}, care ia două valori (± 1), corespunzînd la cele două orientări posibile ale dipolului. Dacă ne limităm numai la luarea în considerație a interacției între dipoli vecini, energia configurației poate fi scrisă sub forma

$$E(\sigma) = -J \sum_{k,\, l=1}^{L} (\sigma_{kl}\sigma_{kl+1} + \sigma_{kl}\sigma_{k+1l}) \qquad (151.1)$$

(L fiind numărul nodurilor pe o latură a rețelei, pe care o luăm sub forma unui pătrat mare[3]; $N = L^2$).

---

[1] Metoda inițială, aplicată de Onsager, era extrem de complicată. Mai tîrziu, o serie întreagă de autori au simplificat rezolvarea problemei. Metoda prezentată aici (folosind parțial o serie de idei din metoda lui Kac și Ward) (*J. C. Ward, M. Kac*, 1952) aparține lui *N. V. Vdovicenko* (1964).

[2] Acest model este cunoscut în literatura de specialitate ca modelul Ising; de fapt el a fost introdus pentru prima dată de către Lenz (*W. Lenz*, 1920), iar pentru cazul unidimensional (în care tranziția de fază lipsește) a fost studiat de Ising (*E. Ising*, 1925).

[3] Se înțelege că numărul L este presupus macroscopic mare și peste tot în cele ce urmează efectele de margine (legate de proprietățile particulare ale nodurilor care se află în apropierea granițelor rețelei) vor fi neglijate.

Parametrul J determină energia de interacție a perechilor de dipoli vecini, egală cu $-J$ și respectiv $+J$ pentru dipoli orientați paralel sau antiparalel. Vom presupune că $J>0$. Atunci energia minimă corespunde configurației „total polarizate" (ordonate), în care toți dipolii sînt orientați într-un singur sens. Această configurație se realizează la zero absolut, iar cu creșterea temperaturii gradul de ordonare scade, tinzînd către zero în punctul de tranziție, cînd ambele orientări ale fiecărui dipol devin egal de probabile.

Determinarea mărimilor termodinamice cere calculul sumei statistice

$$Z=\sum_{(\sigma)} e^{-E(\sigma)/T}=\sum_{(\sigma)} \exp\{\theta \sum_{k,l} (\sigma_{kl}\sigma_{k,l+1}+\sigma_{kl}\sigma_{k+1,l})\} \qquad (152.2)$$

luată pe toate cele 2^N configurații posibile (am notat $\theta=J/T$). Observăm că

$$\exp(\theta\sigma_{kl}\sigma_{k'l'})=\operatorname{ch}\theta+\sigma_{kl}\sigma_{k'l'}\operatorname{sh}\theta=\operatorname{ch}\theta(1+\sigma_{kl}\sigma_{k'l'}\operatorname{th}\theta),$$

de justețea căreia ne putem convinge ușor dezvoltînd exponențiala în serie după puterile lui θ și ținînd seamă de faptul că $\sigma_{kl}^2=1$. De aceea, expresia (151.2) se poate scrie sub forma

$$Z=(1-x^2)^{-N}S \qquad (151.3)$$

unde

$$S=\sum_{(\sigma)} \prod_{k,l=1}^{L} (1+x\sigma_{kl}\sigma_{k,l+1})(1+x\sigma_{kl}\sigma_{k+1,l}) \qquad (151.4)$$

și s-a introdus notația $x=\operatorname{tg}\theta$.

Sub semnul de sumă în (151.4) se află un polinom în variabilele x și σ_{kl}. Deoarece fiecare nod (k, l) este legat de patru vecini, fiecare σ_{kl} poate fi întîlnit în polinom la puteri de la unu la patru. După sumarea pe toți termenii $\sigma_{kl}=\pm 1$, cei care conțin puteri impare ale lui σ_{kl} se anulează, astfel că contribuția nenulă o dau numai termenii ce conțin puterile 0, 2 și 4 ale lui σ_{kl}. Deoarece $\sigma_{kl}^0=\sigma_{kl}^2=\sigma_{kl}^4=1$, atunci fiecare termen al polinomului, care conține toate variabilele σ_{kl} la puteri pare, dă o contribuție proporțională cu numărul total de configurații 2^N.

Fiecărui termen al polinomului putem face să-i corespundă, în mod unic, un ansamblu de linii („legături") care leagă anumite perechi de noduri vecine ale rețelei. Astfel, graficele reprezentate pe fig. 70 corespund termenilor polinomului:

a) $x^2\sigma_{kl}\sigma_{k+1,l}^2\sigma_{k+1,l-1}$

b) $x^8\sigma_{kl}^2\sigma_{k+1,l}^2\sigma_{k+1,l-1}^2\sigma_{k,l-1}^4\sigma_{k,l-2}^2\sigma_{k-1,l-1}^2\sigma_{k-1,l-2}^2$

c) $x^{10}\sigma_{kl}^2\sigma_{k+1,l}^2\sigma_{k+1,l-1}^2\sigma_{k,l-1}^2\sigma_{k-2,l-1}^2\sigma_{k-1,l-1}^2\sigma_{k-1,l-2}^2\sigma_{k-1,l-3}^2\sigma_{k-2,l-3}^2$

$\sigma_{k-2,l-2}^2$.

Fiecărei linii a graficului i se asociază un factor x, iar fiecărui capăt factorul σ_{kl}.

Faptul că la suma statistică dau contribuție nenulă numai termenii polinomului care conțin toți σ_{kl} la puteri pare, geometric înseamnă că în fiecare nod al graficului trebuie să se termine fie două, fie patru linii. Cu alte cuvinte, sumarea se face numai pe grafice închise, fiind permise și intersecții de linii în noduri [ca în nodul $(k, l-1)$ din fig. 70, b].

În acest fel, suma S poate fi reprezentată sub forma

$$S=2^N\sum_r x^r g_r \qquad (151.5)$$

unde g_r este numărul graficelor închise, formate dintr-un număr r (par) de legături; în acest caz, fiecare grafic cu legături multiple (de exemplu, graficul 70, c) se consideră o singură dată.

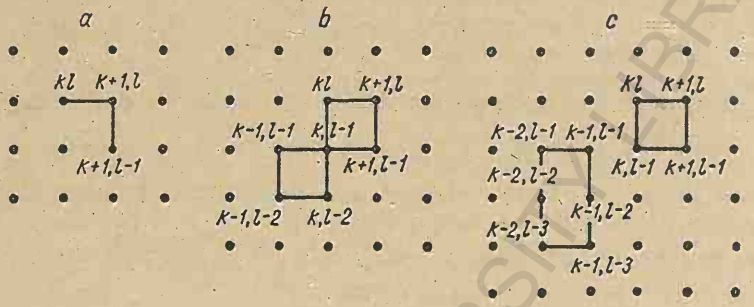


Fig. 70.

Calculul constă mai departe din două etape:

1) suma după grafice de un tip dat se transformă în suma pe toate buclele închise; 2) suma care se obține se calculează prin analogie cu problema „mersului aleator" al punctului în rețea.

Vom considera fiecare grafic ca un ansamblu de una sau mai multe bucle închise. Pentru grafice care nu se intersectează reciproc, această reprezentare este evidentă; astfel graficul de pe fig. 70, c este totalitatea celor două bucle. Pentru grafice care se autointersectează, această descompunere nu este unică; una și aceeași figură poate consta dintr-un număr diferit de bucle în funcție de modul de construire a ei. Aceasta este ilustrat în fig. 71, care arată trei moduri de construcție a graficului din fig. 70, b; sub forma unei bucle, sau a două bucle fără intersecție reciprocă, sau sub forma unei bucle cu intersecție. În mod analog, pe grafice mai complicate putem trece în trei moduri prin fiecare intersecție.

Fig. 71.

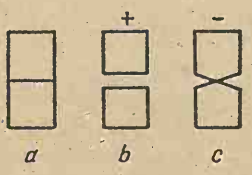


Fig. 72.

Este ușor de văzut că suma (151.5) poate fi extinsă pe toate ansamblele posibile de bucle, dacă în calculul numărului de grafice g_r, fiecare dintre ele este luat cu semnul $(-1)^n$, unde n este numărul total de intersecții reciproce în buclele unei structuri date. Într-adevăr, într-un astfel de calcul, toți termenii care apar de două ori cu semne contrare vor dispare automat. Astfel, cele trei grafice ale fig. 71 intră, respectiv, cu semnele $+$, $+$, $-$, astfel că

două dintre ele se compensează reciproc și rămîne, așa cum trebuie, o singură contribuție la sumă. Noua sumă va conține, de asemenea, grafice cu „legături repetate", un exemplu simplu, de acest tip fiind cel din fig. 72, a. Aceste grafice fac parte din cele interzise (în unele noduri intră un număr impar de legături — trei), dar — așa cum și trebuie — ele dispar la sumare; la construcția buclelor ce corespund acestor grafice, orice legătură comună poate fi parcursă în două moduri diferite fără intersecție (ca în fig. 72, b) sau cu autointersecție (fig. 72, c); totalitatea acestor grafice intrînd în sumă cu semne opuse, se vor anula reciproc. Mai departe, putem să nu ținem seamă în mod explicit de numărul de intersecții dacă ținem seama de următorul rezultat cunoscut din geometrie: unghiul total de rotație a tangentei la un traseu plan de tip buclă închisă este egal cu $2\pi(l+1)$, unde l este un număr întreg (pozitiv sau negativ), a cărui paritate coincide cu paritatea numărului ν de bucle cu autointersecție. De aceea, dacă fiecărui nod în buclă (cu un unghi de rotație în ea $\varphi=0, \pm\pi/2$) îi asociem factorul $e^{i\varphi/2}$, atunci după ocolirea întregii bucle produsul acestor factori va fi egal cu $(-1)^{\nu+1}$. Pentru un ansamblu de mai multe bucle (s), se obține în final factorul $(-1)^{n+s}$, unde $n=\Sigma\nu$.

Astfel, putem să nu luăm în considerare numărul intersecțiilor, dacă luăm fiecare nod în buclă cu ponderea $e^{i\varphi/2}$ și pentru tot graficul (totalitatea buclelor) introducem și factorul $(-1)^s$ [pentru a compensa factorul $(-1)^{n+s}$].

Să notăm prin f_r suma după toate buclele individuale, de lungime r (adică compuse din r legături), fiecare buclă intrînd cu factorul $e^{i\varphi/2}$ pentru fiecare nod din ea. Suma după toate perechile de bucle cu un total de r legături va fi egală cu

$$\frac{1}{2!}\sum_{r_1+r_2=r} f_{r_1}f_{r_2}$$

(factorul 1/2! ține cont de faptul că prin permutarea indicilor r_1 și r_2 se obține aceeași pereche de bucle) și analog pentru triplete etc. de bucle. În acest fel, suma S capătă forma

$$S=\sum_{s=0}^{\infty}(-1)^s\frac{1}{s!}\sum_{r_1,r_2,\ldots=1}^{\infty}x^{r_1+\ldots+r_s}f_{r_1}\ldots f_{r_s}.$$

Deoarece în S intră ansamblul de bucle de lungime totală $r_1+r_2+\ldots$ arbitrară, în suma internă numerele $r_1, r_2, \ldots$ iau independent toate valorile între 1 și ∞[1]. De aceea

$$\sum_{r_1,\ldots,r_s} x^{r_1+\ldots+r_s}f_{r_1}\ldots f_{r_s}=\left(\sum_{r=1}^{\infty}x^r f_r\right)^s$$

și S se reduce la forma

$$S=\exp\left(-\sum_{r=1}^{\infty}x^r f_r\right). \qquad (151.6)$$

Aici se termină prima etapă a calculului.

[1] Buclele cu numărul nodurilor mai mare decît N nu intră în sumă, căci ele conțin legături care obligatoriu se repetă.

Pentru cele ce urmează este comod să se atașeze fiecărui nod din rețea patru direcții posibile de ieșire, pe care le vom nota cu indici speciali $\nu = 1, 2, 3, 4$, să zicem ca în schema următoare:

Să introducem mărimea ajutătoare $W_r(k, l, \nu)$, care este suma după toate tranzițiile posibile, de lungime r, care ies dintr-un nod inițial dat k_0, l_0, ν_0 și se termină în nodul k, l, ν (ca de obicei, fiecare legătură intră cu factorul $e^{i\varphi/2}$, unde φ reprezintă schimbarea de direcție cînd se trece la legătura următoare); ultimul pas care conduce la nodul k, l, ν nu trebuie să provină din direcția săgeții ν[1]. Astfel definită, $W_r(k_0, l_0, \nu_0)$ este suma după toate buclele care ies din nodul k_0, l_0 în direcția ν_0 și se întorc în acest punct. Evident că

$$f_r = \frac{1}{2r} \sum_{k_0\, l_0\, \nu_0} W_r(k_0, l_0, \nu_0). \tag{151.7}$$

Într-adevăr, în dreapta și în stînga se află suma după toate buclele individuale, dar în ΣW_r fiecare buclă intră de $2r$ ori, deoarece ea poate fi parcursă în două direcții opuse și se raportează la fiecare dintre cele r noduri ale sale luate ca inițiale.

Din definiția lui $W_r(k, l, \nu)$ rezultă următoarele relații de recurență

$$\begin{aligned}
W_{r+1}(k, l, 1) &= W_r(k-1, l, 1) + e^{-i\pi/4} W_r(k, l-1, 2) + 0 + e^{+i\pi/4} W_r(k, l+1, 4) \\
W_{r+1}(k, l, 2) &= e^{i\pi/4} W_r(k-1, l, 1) + W_r(k, l-1, 2) + e^{-i\pi/4} W_r(k+1, l, 3) + 0 \\
W_{r+1}(k, l, 3) &= 0 + e^{i\pi/4} W_r(k, l-1, 2) + W_r(k+1, l, 3) + e^{-i\pi/4} W_r(k, l+1, 4) \\
W_{r+1}(k, l, 4) &= e^{-i\pi/4} W_r(k-1, l, 1) + 0 + e^{i\pi/4} W_r(k+1, l, 3) + W_r(k, l+1, 4).
\end{aligned} \tag{151.8}$$

Metoda de obținere a acestor relații este evidentă; astfel, în punctul k, l, 1 se poate ajunge făcînd ultimul al $r+1$-lea pas la stînga, de jos în sus, dar nu de la dreapta; coeficienții lui W_r sînt datorați factorului $e^{i\varphi/2}$.

Fie Λ matricea coeficienților sistemului de ecuații (151.8) (cu orice k, l), scrișă sub forma

$$W_{r+1}(k, l, \nu) = \sum_{k'l'\nu'} \Lambda(kl\nu|k'l'\nu') W_r(k', l', \nu').$$

După modul cum au fost construite, aceste ecuații ne permit să facem să-i corespundă acestei matrice imaginea unui punct care face pași „aleatori" prin rețea, cu „probabilitatea de tranziție" cu un pas, de la un nod la altul, egală cu elementul corespunzător al matricei Λ; de fapt, elementele acesteia sînt diferite de zero numai dacă k și l variază cu 0 sau ± 1, adică la fiecare pas punctul parcurge numai o legătură. Evident că „probabilitatea de tranziție" de lungime r este determinată de matricea Λ^r. În particular, elementele diagonale ale acestei matrice ne dau „probabilitatea" de întoarcere a punc-

[1] De fapt $W_r(k, l, \nu)$ depinde numai de diferența $k-k_0$, $l-l_0$.

tului în nodul inițial, după ce a parcurs o buclă de lugime r, adică ele coincid cu $W_r(k_0, l_0, \nu_0)$. De aceea

$$\mathrm{Sp}\,\Lambda^r = \sum_{k_0 l_0 \nu_0} W_r(k_0, l_0, \nu_0).$$

Comparînd cu (151.7) găsim

$$f_r = \frac{1}{2r}\,\mathrm{Sp}\,\Lambda^r = \frac{1}{2r}\sum_i \lambda_i^r$$

unde λ_i sînt valorile proprii ale matricei Λ. Înlocuind această expresie în (151.6) și schimbînd ordinea de sumare după i și r, obținem

$$S = \exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_i \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{r}\, x^r \lambda_i^r\right\} = \exp\left\{\frac{1}{2}\sum_i \ln(1-x\lambda_i)\right\} = \prod_i \sqrt{1-x\lambda_i}. \qquad (151.9)$$

Matricea Λ se diagonalizează ușor în raport cu indicii k, l trecînd la transformata ei Fourier

$$W_r(p, q, \nu) = \sum_{k,\, l=0}^{L} e^{-\frac{2\pi i}{L}(pk+ql)}\, W_r(k, l, \nu). \qquad (151.10)$$

După transformarea Fourier a ambilor membri ai sistemului (151.8) fiecare coeficient Fourier va conține pe $W_r(p, q, \nu)$ numai cu aceiași indici p și q, adică matricea Λ este diagonală în indicii p, q. Pentru p și q dați, elementele ei de matrice sînt

$$\Lambda(pq\nu|pq\nu') = \begin{pmatrix} \varepsilon^{-p} & \alpha^{-1}\varepsilon^{-q} & 0 & \alpha\varepsilon^{q} \\ \alpha\varepsilon^{-p} & \varepsilon^{-q} & \alpha^{-1}\varepsilon^{p} & 0 \\ 0 & \alpha\varepsilon^{-q} & \varepsilon^{p} & \alpha^{-1}\varepsilon^{q} \\ \alpha^{-1}\varepsilon^{-p} & 0 & \alpha\varepsilon^{p} & \varepsilon^{q} \end{pmatrix}$$

unde $\alpha = e^{i\pi/4}$, $\varepsilon = e^{2\pi i/L}$.

Pentru p și q dați, un calcul simplu ne dă

$$\prod_{i=1}^{4}(1-x\lambda_i) = \mathrm{Det}(\delta_{\nu\nu'} - x\Lambda_{\nu\nu'}) = (1+x^2)^2 - 2x(1-x^2)\times\left(\cos\frac{2\pi p}{L} + \cos\frac{2\pi q}{L}\right).$$

De aici, conform cu (151.3) și (151.9), găsim în sfîrșit suma statistică

$$Z = 2^N (1-x^2)^{-N} \prod_{p,\, q=0}^{L}\left[(1+x^2)^2 - 2x(1-x^2)\left(\cos\frac{2\pi p}{L} + \cos\frac{2\pi q}{L}\right)\right]^{1/2} \qquad (151.11)$$

Potențialul termodinamic este[1]

$$\Phi = -T\ln Z = -NT\ln 2 + NT\ln(1-x^2) - \frac{1}{2}\,T\sum_{p,q=0}^{L}\ln\left[(1+x^2)^2 - \right.$$

$$\left. - 2x(1-x^2)\left(\cos\frac{2\pi p}{L} + \cos\frac{2\pi q}{L}\right)\right]$$

[1] În modelul examinat, temperatura influențează numai orientarea ordonată a dipolilor, dar nu și distanța dintre ei („coeficientul de dilatare termică" al rețelei este nul). În acest caz este indiferent că vorbim despre energia liberă sau despre potențialul termodinamic.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

sau, trecînd de la sumă la integrare,

$$\Phi = -NT \ln 2 + NT \ln(1-x^2) - \frac{NT}{2(2\pi)^2} \int_0^{2\pi}\int \ln[(1+x^2)^2 - 2x(1-x^2) \times$$

$$\times (\cos \omega_1 + \cos \omega_2)] d\omega_1 \, d\omega_2 \qquad (151.12)$$

[reamintim că $x = \text{th}(J/T)$].

Să trecem la studiul acestei expresii. Funcția $\Phi(T)$ are un punct singular pentru acea valoare a lui x pentru care argumentul logaritmului de sub semnul integrală se anulează. Ca funcție de ω_1 și ω_2, acest argument este minim cînd $\cos \omega_1 = \cos \omega_2 = 1$, caz în care este egal cu

$$(1+x^2)^2 - 4x(1-x^2) = (x^2+2x-1)^2.$$

Această expresie are un minim, unde ea se anulează pentru valoarea (pozitivă) a variabilei $x = x_c = \sqrt{2}-1$; temperatura corespunzătoare $T_c \left(\text{th} \frac{J}{T_c} = x_c \right)$ este punctul tranziției de fază.

Dezvoltarea lui $\Phi(t)$ după puterile lui $t = T - T_c$ în jurul punctului de tranziție conține, pe lîngă partea regulată, și termenul singular. Pe noi ne interesează aici numai ultimul (partea regulată o vom înlocui simplu cu valoarea ei la $t = 0$). Pentru a găsi acest termen dezvoltăm argumentul logaritmului din (151.12) în jurul minimului său după puterile lui ω_1, ω_2 și t, după care integrala capătă forma

$$\int_0^{2\pi}\int \ln[c_1 t^2 + c_2(\omega_1^2 + \omega_2^2)] d\omega_1 \, d\omega_2$$

unde c_1 și c_2 sînt constante. Efectuînd integrarea, găsim în final că în vecinătatea punctului de tranziție potențialul termodinamic are forma

$$\Phi \approx a - \frac{1}{2} b(T-T_c)^2 \ln|T-T_c| \qquad (151.13)$$

unde a și b sînt din nou constante (cu $b > 0$). Potențialul însuși este continuu în punctul de tranziție, dar căldura specifică tinde către infinit după legea

$$C \approx b \ln|T-T_c|, \qquad (151.14)$$

simetric de cele două părți ale punctului de tranziție.

În modelul examinat, rolul parametrului de ordine η îl joacă media momentului de dipol din nod (polarizarea spontană a rețelei), diferit de zero sub punctul de tranziție și egal cu zero deasupra acestuia. Dependența de temperatură a acestei mărimi poate fi, de asemenea, determinată; în vecinătatea punctului de tranziție parametrul de ordine tinde către zero după legea

$$\eta = \text{const.}(T_c - T)^{1/8} \qquad (151.15)$$

(*L. Onsager*, 1947)[1].

[1] O soluție mult mai simplă a acestei probleme a fost dată în lucrarea: N. V. Vdvicenko, J.E.T.F., 48, 526 (1956).

Funcția de corelație se determină ca valoare medie a produsului fluctuațiilor momentului de dipol în două noduri diferite ale rețelei. Raza de corelație se găsește că tinde către infinit pentru $T \to T_c$ după legea $1/|T-T_c|$ iar în punctul de tranziție $T=T_c$ funcția de corelație scade cu distanța după legea

$$\langle \Delta\sigma_{kl} \Delta\sigma_{mn} \rangle \sim [(k-m)^2+(l-n)^2]^{-1/8}.$$

Aceste rezultate, cît și cele referitoare la proprietățile modelului în cîmp extern, arată că comportarea acestuia în vecinătatea punctului de tranziție de fază satisface condiția impusă de ipoteza invarianței de scară. Astfel, exponenții critici au următoarele valori:

$$\alpha=0,\ \beta=1/8,\ \gamma=7/4,\ \delta=15,\ \varepsilon=0 \qquad (151.16)$$

$$\mu=8/15,\ \nu=1,\ \zeta=1/4$$

(exponentul ζ se determină din (148.7) cu $d=2$)[1].

§ 152. Teoria van der Waals a punctului critic

În § 83 deja s-a specificat că punctul critic al tranziției de fază dintre lichid și gaz este un punct singular al funcțiilor termodinamice ale substanței. Natura fizică a acestei singularități este asemănătoare cu natura fizică a singularității în punctele tranziției de fază de ordinul doi: asemănător acesteia din urmă, ea este legată de creșterea fluctuațiilor parametrului de ordine, astfel încît la apropierea de punctul critic cresc fluctuațiile densității substanței. Această analogie privind natura fizică duce, de asemenea, și la o analogie în descrierea matematică posibilă a celor două fenomene, lucru despre care va fi vorba în paragraful următor.

Mai întîi, să examinăm, totuși, ca o condiție prealabilă, descrierea fenomenelor critice în lipsa fluctuațiilor. Într-o astfel de teorie (analogă cu aproximația Landau a tranzițiilor de fază de ordinul doi) se presupune că mărimile termodinamice ale substanței (ca funcție de variabilele V și T) nu au singularități, adică pot fi dezvoltate în serie de puteri după variațiile mici ale acestor variabile. Toate rezultatele care vor fi obținute în acest paragraf sînt numai rezultatul tinderii spre zero[2] a derivatei $(\partial P/\partial V)_T$.

Mai întîi de toate să lămurim care este condiția de stabilitate a sistemului pentru

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0. \qquad (152.1)$$

La deducerea inegalității termodinamice în § 21 am pornit de la condiția (21.1), din care s-a obținut inegalitatea (21.2) ce este îndeplinită dacă sînt îndeplinite condițiile (21.3-4). Condiția care ne interesează aici [(152.1)] corespunde cazului singular al extremului, cînd în (21.4) luăm semnul egal

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S}\right)^2 = 0. \qquad (152.2)$$

---

[1] Reamintim (vezi pag. 436) că în terminologia exponenților critici creșterea logaritmică înseamnă un exponent nul.

[2] Ca funcție de variabilele P și T, mărimile termodinamice au singularități legate de faptul că jacobianul transformării variabilelor $\partial(P, T)/\partial(V, T)$ se anulează.

Forma pătratică (21.2) poate fi acum, în funcție de semnul lui δS și δV, atît pozitivă, cît și nulă; de aceea, problema care se pune acum este dacă mărimea $E-T_0S+P_0V$ este minimă sau nu.

Este evident că pentru aceasta trebuie să examinăm cazul în care în (21.2) se ia semnul de egalitate

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}(\delta S)^2+2\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V}\delta S\delta V+\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}(\delta V)^2=0. \tag{152.3}$$

Ținînd cont de (152.1), această egalitate poate fi scrisă sub următoarea formă

$$\frac{1}{\dfrac{\partial^2 E}{\partial S^2}}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\delta S+\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V}\delta V\right)^2=\frac{1}{\dfrac{\partial^2 E}{\partial S^2}}\left[\delta\frac{\partial E}{\partial S}\right]^2=\frac{C_v}{T}(\delta T)^2=0.$$

În acest fel, egalitatea (152.3) ne spune că trebuie să examinăm abaterea de la echilibru la temperatură constantă ($\delta T=0$).

La temperatură constantă, inegalitatea inițială (21.1) capătă forma: $\delta F+P\,\delta V>0$. Dezvoltînd δF în serie după puterile lui δV și considerînd că $\dfrac{\partial^2 F}{\partial V^2}=-\left(\dfrac{\partial P}{\partial V}\right)_T=0$, găsim

$$\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T\delta V^3+\frac{1}{4!}\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T\delta V^4+\ldots<0.$$

Pentru ca această inegalitate să fie adevărată la orice δV, trebuie să avem[1]

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T=0,\quad \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T<0. \tag{152.4}$$

Să ne întoarcem acum la studiul ecuației de stare a substanței în vecinătatea punctului critic. În acest scop vom folosi, în locul variabilelor T și V, variabilele T și n, unde n este densitatea de particule (numărul de particule din unitatea de volum). Să introducem, de asemenea, notațiile

$$t=T-T_{cr},\quad p=P-P_{cr},\quad \eta=n-n_{cr}. \tag{152.5}$$

În aceste variabile, condițiile (152.1) și (152.4) se vor scrie sub forma

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_t=0,\quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \eta^2}\right)_t=0,\quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial \eta^3}\right)_t>0 \text{ pentru } t=0. \tag{152.6}$$

Limitîndu-ne la primii termeni ai dezvoltării după valorile mici ale lui t și η, scriem dependența presiunii de temperatură și densitate sub forma

$$p=bt+2at\eta+4B\eta^3 \tag{152.7}$$

unde a, b, B sînt constante. Termeni $\sim\eta$ și $\sim\eta^2$ lipsesc din această dezvoltare datorită primelor două condiții din (152.6), iar din a treia relație rezultă că $B>0$. La $t>0$ toate stările corpului omogen sînt stabile (separarea în faze nu poate avea loc), adică trebuie să avem $(\partial p/\partial\eta)_t>0$ pentru orice η; de aici

[1] Observăm că atunci cînd luăm semnul egal în (21.3) condiția (21.4) ar fi încălcată și, de aceea, acest lucru nu este posibil. Anularea simultană a expresiilor (21.3) și (21.4), de asemenea nu este posibilă: dacă condiției de anulare a lui $(\partial P/\partial V)_T$ și $(\partial^2 P/\partial V^2)_T$ îi mai adăugăm încă o condiție, s-ar obține trei ecuații pentru două necunoscute, care, în general, nu au soluție.

rezultă $a>0$. Termeni ai dezvoltării $\sim t\eta^2$ și $\sim t^2\eta$ pot să nu fie luați în considerare, deoarece sînt mici față de termenul $\sim t\eta$; termenul tv trebuie să fie păstrat, deoarece el intră în derivata care este necesară mai jos

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_t = 2at + 12B\eta^2. \tag{152.8}$$

Expresia (152.7), determină izotermele substanței omogene în vecinătatea punctului critic (fig. 73). Aceste izoterme au forma izotermelor van der Waals (fig. 19). La $t<0$ cele trec printr-un minim și un maxim și transformării de echilibru a lichidului în gaz îi corespunde segmentul orizontal (AD pe izoterma de jos), trasat conform condiției (84.2). Înțelegînd aici prin V volumul molecular

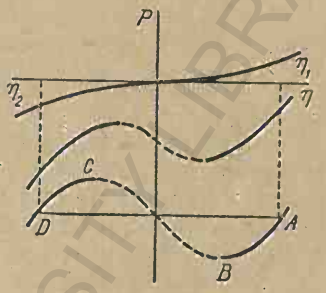


Fig. 73.

$$v = \frac{1}{n} \sim \frac{1}{n_{cr}} - \frac{\eta}{n_{cr}^2}, \tag{152.9}$$

scriem această condiție sub forma

$$\int_A^D \eta \, dp = \int_{\eta_1}^{\eta_2} \eta \left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_t d\eta = 0. \tag{152.10}$$

După substituirea lui (152.8), această condiție conduce la următoarele valor ale densității celor două faze care se află în echilibru reciproc,

$$\eta_1 = -\eta_2 = \sqrt{\frac{-at}{2B}}. \tag{152.11}$$

Densitățile η_1' și η_2', care corespund limitelor domeniului de metastabilitate (punctele B și C de pe fig. 73), se determină din condiția $(\partial p/\partial \eta)_t = 0$, de unde găsim[1]

$$\eta_1' = -\eta_2' = \sqrt{\frac{-at}{6B}}. \tag{152.12}$$

Înlocuirea lui (152.11) face egală cu zero suma ultimilor doi termeni din (152.7). De aceea,

$$p = bt \quad (t<0) \tag{152.13}$$

este ecuația curbei de echilibru a lichidului și a vaporilor în planul p, t (și, de aceea, $b>0$)[2]. Conform ecuației Clapeyron-Clausius (82.2), în apropierea punctului critic căldura de evaporare este

$$q \approx bT_{cr} \frac{\eta_1 - \eta_2}{\eta_{cr}^2}. \tag{152.14}$$

---

[1] În teoria care ia în considerație singularitățile funcțiilor termodinamice, la limitele stărilor metastabile nu există nici o curbă BC.

[2] La $t>0$, ecuația (152.13) determină izocora critică — curba de densitate constantă ($\eta=0$), care trece prin punctul critic.

Din (152.11) rezultă deci că pentru $t \to 0$ această căldură tinde către zero după legea

$$q \sim \sqrt{-t}. \tag{152.15}$$

Din formulele (16.10) rezultă că în punctul critic, o dată cu tinderea spre zero a derivatei $(\partial p/\partial \eta)_t$, tinde către infinit capacitatea calorică C_p. Avînd în vedere (152.8), găsim că

$$C_p \sim \frac{1}{at+6B\eta^2}. \tag{152.16}$$

În particular, pentru stările de pe curba de echilibru avem $\eta \sim \sqrt{-t}$ și astfel $C_p \sim (-t)^{-1}$.

În sfîrșit, să examinăm în cadrul teoriei expuse, fluctuațiile densității în apropierea punctului critic. Formulele generale necesare acestui studiu au fost deja obținute în § 116 și pentru aplicarea lor trebuie doar să stabilim forma concretă a mărimii ΔF_t, adică variația energiei libere totale a corpului atunci cînd este scos din echilibru.

Scriem ΔF_t sub forma

$$\Delta F_t = \int (F - \bar{F}) \mathrm{d}V$$

unde F este energia liberă raportată la unitatea de volum, iar $\bar{F}$ este valoarea sa medie, constantă în întreg volumul. Să dezvoltăm $F - \bar{F}$ în serie după puterile fluctuației densității $\Delta n = n - \bar{n}$ (sau, ceea ce este același lucru, $\Delta\eta = \eta - \bar{\eta}$) la temperatură constantă. Primul termen este proporțional cu Δn și, prin integrare pe volumul corpului, dă zero în baza faptului că numărul total de particule este fixat. Termenul de ordinul doi[1]

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial n^2}\right)_T (\Delta n)^2 = \frac{1}{2n_{cr}}\left(\frac{\partial P}{\partial \eta}\right)_t (\Delta n)^2.$$

Împreună cu acest termen, în punctul critic tinde către zero și un alt termen de ordinul doi în Δn, termen legat de neomogenitatea corpului cu densitate fluctuantă. Fără a mai repeta considerațiile din § 146, vom spune doar că acest termen este pătratic în prima derivată a lui Δn în raport cu coordonatele; în mediu izotrop, acest termen nu poate fi decît pătratul unui gradient. În acest fel ajungem la o expresie de forma[2]

$$\Delta F_t = \int \left\{ \frac{1}{2n_{cr}}\left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_t (\Delta n)^2 + g\left(\frac{\partial \Delta n}{\partial \mathrm{r}}\right)^2 \right\} \mathrm{d}V. \tag{152.17}$$

Reprezentînd acum Δn sub forma seriei Fourier (116.9), aducem această expresie la forma (116.10) cu funcția

$$\varphi(k) = \frac{1}{n_{cr}}\left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_t + 2gk^2 = \frac{2}{n_{cr}}(at + 6B\bar{\eta}^2) + 2gk^2$$

---

[1] Deoarece energia liberă F se referă la un volum dat (unitatea de volum) al substanței, dar nu la un număr de particule dat în el, atunci $(\partial F/\partial n)_T = \mu$. Derivata a doua

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial n^2}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_T = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_T$$

(deoarece pentru $T = \text{const.}$: $\mathrm{d}\mu = v\,\mathrm{d}P$, unde $v = 1/n$ este volumul molecular).

[2] Faptul că ΔF_t este exprimată sub forma unei integrale dintr-o funcție de punct într-un corp [și nu ca funcție de două puncte, ca în expresia generală (11.68)] este legat de aceea că Δn variază lent, ipoteză care corespunde fluctuațiilor de lungime de undă mare.

și apoi, conform cu (116.14), găsim transformata Fourier a funcției de corelație căutate

$$\nu(k)=\frac{T}{2}[at+6B\overline{\eta}^2+gn_{cr}k^2]^{-1} \qquad (152.18)$$

[avînd în vedere micimea numitorului acestei expresii, primul termen din $\nu(k)$ poate fi neglijat]. Această formulă este complet analogă cu (146.8). De aceea, funcția de corelație $\nu(r)$ în reprezentarea coordonatelor are aceeași formă [(146.11)] cu raza de corelație

$$r_c=\left(\frac{gn_{cr}}{at+B\overline{\eta}^2}\right)^{1/2}. \qquad 152.19)$$

În particular, pe izocora critică ($\overline{\eta}=0$: $r_c\sim t^{-1/2}$)

§ 153. Teoria fluctuațiilor a punctului critic

Formulele obținute în paragraful precedent ne permit să stabilim o analogie perfectă între descrierea proprietăților substanței în apropierea punctului critic și în apropierea punctelor tranziției de fază de ordinul doi.

În acest scop și în spiritul teoriei lui Landau, vom privi mărimea η nu ca o funcție de P și T, ci ca pe o variabilă independentă, a cărei valoare de echilibru este determinată de minimul unui anumit potențial termodinamic $\Phi(P, T, \eta)$. Acesta trebuie ales astfel încît minimizarea lui să ducă într-adevăr la ecuația de stare (152.7). Această condiție este îndeplinită de expresia[1]

$$\Phi(P, T, \eta)=\Phi_0(P, T)+\frac{N}{n_{cr}^2}[-(p-bt)\eta+at^2\eta^2+B\eta^4]. \qquad (153.1)$$

Comparînd (153.1) cu (144.3) observăm că există o analogie între descrierea de mai înainte a tranzației de fază de ordinul doi în cîmp extern în teoria lui Landau și descrierea punctului critic dintre lichid și gaz în teoria van der Waals. În acest caz rolul parametrului de ordine îl joacă diferența densităților $\eta=n-n_{cr}$, iar rolul cîmpului extern este jucat de diferența

$$h=p-bt. \qquad (153.2)$$

Dacă $\Phi(t, h)$ este potențialul termodinamic al corpului în vecinătatea punctului tranziției de fază de ordinul doi (pentru o anumită valoare fixată a presiunii!), atunci expresia $\Phi(t, p-bt)$ ne dă forma potențialului termodinamic al substanței în apropierea punctului critic. Toate cele spuse în § 146 cu privire la trecerea de la potențialul Φ la potențialul Ω sînt adevărate și aici, astfel că analogia se păstrează și pentru potențialul Ω, în ambele cazuri.

---

[1] Coeficientul, necesențial pentru cele ce urmează, din fața parantezei pătrate a fost ales astfel încît, după minimizare expresia (153.1) să treacă în potențialul corect $\Phi(P, T)$.

Poate părea stranie lipsa în (153.1) a simetriei în raport cu p și t, care apare datorită termenului cu p în coeficientul lui η^2. În realitate, termenul cu η^2 este esențial numai dacă coeficientul $p-bt$ al lui η este mic; în acest caz putem scrie, cu tot atîta precizie, sau $at\eta^2$ sau $ap\eta^2/b$.

În § 147 s-a arătat în ce fel se poate trece de la potențialul termodinamic Ω din teoria Landau la hamiltonianul efectiv care descrie tranziția de fază în teoria fluctuațiilor. Din acest motiv, analogia respectivă ne permite să ne așteptăm că și legile care descriu comportarea substanței în apropierea punctului critic să coincidă (cu modificarea corespunzătoare a sensului lui η și h) cu legile limită din domeniul de fluctuații al tranziției de fază de ordinul doi, în cîmp extern (descrisă de un singur parametru de ordine).

Trebuie, totuși, subliniat că o astfel de identificare poate avea numai un caracter aproximativ. În teoria tranzițiilor de fază, bazată pe hamiltonianul efectiv (147.6), are loc simetria exactă în raport cu transformarea $h\to -h$, $\eta\to -\eta$ (legată de anularea identică a termenului de ordinul trei $\sim\eta^3$). În cazul teoriei punctului critic, o astfel de simetrie este numai aproximativă; lipsa în (153.1) (și, de aici, și în hamiltonianul efectiv) a termenilor care distrug această simetrie este legată numai de neglijarea lor, ca fiind mici față de cei rămași. De aceea, putem afirma numai că termenii principali trebuie să coincidă în dependențele limită, în cele două cazuri[1].

În teoria tranzițiilor de fază pentru $t>0$ și $h=0$ avem $\eta=0$, iar pentru $t<0$ și $h\to 0$ se află în echilibru două faze cu valori diferite de zero ale parametrului de ordine η_1 și η_2, iar $\eta_1=-\eta_2$ (punctele A și A' pe fig. 64, b, pag. 414); ultima egalitate este urmarea firească a simetriei hamiltonianului efectiv. În cazul punctului critic, acestei proprietăți îi corespunde egalitatea

$$p-bt=0. \tag{153.3}$$

care determină izocora critică ($\eta=0$, adică $n=n_{cr}$) pentru $t>0$ și linia de echilibru a lichidului și gazului pentru $t<0$. Egalitatea $\eta_2=-\eta_1$ înseamnă aici simetria liniei echilibrului de fază în planul t, η și continuarea analogiei ne permite să afirmăm că aceste valori tind către zero pentru $t\to 0$ după legea

$$\eta_1=-\eta_2\backsim(-t)^{\beta} \tag{153.4}$$

cu același exponent ca și în (148.5)[2]. Dar cum invarianța hamiltonianului efectiv în raport cu schimbarea semnului lui η (la $h=0$) are numai un caracter aproximativ, apare problema legii limită a dependenței de temperatură a sumei $\eta_1+\eta_2$. Pe baza celor spuse pînă acum putem afirma numai că această mărime este de ordin superior de micime față de η_1 și η_2; ne vom întoarce la această problemă la sfîrșitul acestui paragraf.

În figura 74 este reprezentată diagrama de fază în planul η, t. Domeniul separării în două faze este hașurat, iar limita sa este reprezentată prin curba simetrică, așa cum ea este dată de legea (153.4).

Căldura de evaporare este determinată de diferența $\eta_1-\eta_2$, conform cu formula (152.14). De aceea, ea tinde către zero pentru $|t|\to 0$ după legea

$$q\backsim(-t)^{\beta}. \tag{153.5}$$

---

[1] Analogia de mai sus nu trebuie să ne împiedice să deosebim, din punct de vedere fizic, cele două cazuri: în cazul tranzițiilor de fază de ordinul doi avem de-a face cu o întreagă linie de puncte de tranziție, care separă (în planul P, T) domeniul de existență a celor două faze de simetrie diferite. Punctul critic reprezintă un punct izolat (punctul de terminare a curbei de echilibru) pe diagrama de fază a celor două faze de aceeași simetrie.

[2] Aici, și mai departe în acest paragraf, vorbind despre exponenții critici ai tranziției de ordinul doi, avem în vedere valoarea concretă a acestor exponenți pentru tranziții care sînt descrise de un singur parametru de ordine, cu hamiltonianul efectiv de forma (147.6).

Teoria van der Waals a punctului critic corespunde valorii exponenților dați la pag. 437 pentru teoria Landau.

Ecuația de stare generală a substanței omogene, în tot domeniul din jurul punctului critic (în planul η, T), se poate scrie sub forma

$$p-bt=\pm|\eta|^{\delta}f\left(\frac{t}{|\eta|^{1/\beta}}\right) \tag{153.6}$$

unde semnele superior și inferior corespund respectiv cazului $\eta>0$ sau $\eta<0$ (*B. Widom*, 1965). Această formulă corespunde ecuației (148.18) din teoria tranzițiilor de fază (rezolvată în raport cu h).

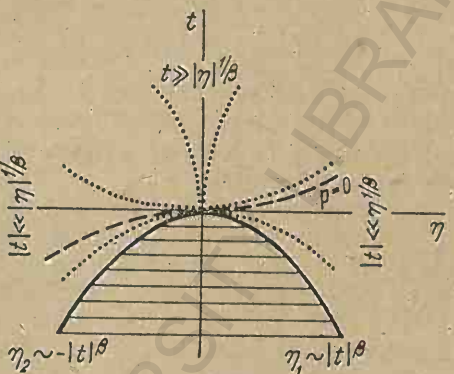


Fig. 74.

Funcției $f(x)$ din (153.6) i se aplică aceleași considerații privind analiticitatea ca și cele care au fost analizate în § 149, în cazul tranzițiilor de fază de ordinul doi.

Astfel, pentru valori date, diferite de zero, ale lui η, variația lui t nu duce nicidecum la trecerea prin punctul critic și, de aceea, valoarea $t=0$ nu este un punct singular al funcției (153.6). Ea este deci dezvoltată după puterile întregi ale lui t. Cu alte cuvinte, funcția $f(x)$ poate fi dezvoltată după puterile întregi ale lui x. Primii termeni ai dezvoltării sînt: $f(x)\backsim 1+c_1x$, astfel că ecuația de stare capătă forma

$$p-bt\backsim\pm|\eta|^{\delta}\left[1+c_1\frac{t}{|\eta|^{1/\beta}}+\ldots\right] \text{ pentru } |t|\ll|\eta|^{1/\beta} \tag{153.7}$$

[primul termen al dezvoltării corespunde definiției (148.10) în cazul cîmpurilor puternice în teoria tranzițiilor de fază]. În figura 74 curbele punctate arată schematic limitele domeniului la care se referă această ecuație de stare. În acest domeniu pot fi distinse încă două cazuri limită. Dacă $t\ll p$ (în particular, pe izoterma critică, adică pe linia $t=0$), atunci

$$p\backsim\pm|\eta|^{\delta}. \tag{153.8}$$

Dacă, însă, $t\gg p$ (în particular, pe izobara critică, adică pe linia $p=0$), atunci

$$t\backsim\pm|\eta|^{\delta}. \tag{153.9}$$

Compararea reațiilor (153.8) și (153.9) arată — așa cum și trebuie — simetria dintre p și t[1].

În mod analog, pentru un t dat, diferit de zero, nu există un punct singular corespunzător valorii zero a lui η. De aceea, pentru $t>0$ și $\eta\to 0$ funcția (153.6) poate fi dezvoltată după puterile întregi ale lui η, dezvoltarea putînd conține numai puteri impare ale lui η — din nou ca rezultat al simetriei hamil-

[1] Pentru $t\sim\eta^{\delta}$ argumentul funcției $f(x)$ în (153.6) este $x\backsim p/t^{1/\beta\delta}\ll 1$, deoarece, de fapt, $\beta\delta=\beta+\gamma>1$. Aceasta demonstrează că în ecuația de stare (153.7), într-adevăr este posibil cazul $t\gg p$.

tonianului efectiv în raport cu schimbarea simultană a semnului lui η și h. De aici rezultă că[1]

$$f(x) \sim x^{\beta\delta}(c_1 x^{-\beta} + c_3 x^{-3\beta} + \ldots) \text{ pentru } x \to \infty;$$

factorul $x^{\beta\delta}$ anulează puterea neîntreagă a lui η^{δ}, iar variabila de dezvoltare $x^{-\beta} \sim \eta$. În acest fel, ecuația de stare capătă forma

$$p - bt \sim t^{\gamma}[c_1\eta + c_3\eta^3 t^{-2\beta} + \ldots] \text{ pentru } t \gg |\eta|^{1/\beta} \qquad (153.10)$$

[s-a ținut cont de egalitatea $\beta\delta = \beta + \gamma$ (148.14)]. Domeniul de aplicabilitate al acestei ecuații este arătat de asemenea schematic pe fig. 74. Primul termen al dezvoltării (153.10) corespunde relației $\eta = \chi h \sim h t^{-\gamma}$ din teoria tranzițiilor de fază în cîmp slab.

Comportarea derivatelor de diferite ordine a lui p în raport cu η (la t=const.) depinde de direcția (în planul η, t) după care se face apropierea de punctul critic. La apropierea de-a lungul izotermei critice ($t=0$), funcția $p(\eta)$ este dată de formula (153.8). Valoarea reală a exponentului δ se află între 4 și 5. De aceea, de-a lungul izotermei critice tinde către zero nu numai $(\partial p/\partial \eta)_t$, ci și derivatele de următoarele cîteva ordine.

La apropierea de punctul critic, pe fiecare altă direcție (care se află în afara domeniului de separare a fazelor, adică de-a lungul razei t=const. $|\eta|$ cu const. >0) este îndeplinită inegalitatea $t \gg |\eta|^{1/\beta}$, deoarece, de fapt, $1/\beta > 1$. Din ecuația de stare vom avea atunci

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_t \sim t^{\gamma} \to 0$$

și pentru derivata a doua

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \eta^2}\right)_t \sim \eta t^{\gamma - 2\beta} = t^{\gamma-\beta}\frac{\eta}{t^{\beta}}.$$

Factorul $\eta/t^{\beta} \ll 1$, iar $t^{\gamma-\beta} \to 0$, deoarece avem $\gamma > \beta$. În acest fel, derivata $(\partial^2 p/\partial \eta^2)_t$ tinde și ea către zero.

Comportarea capacității calorice a substanței în domeniul critic poate fi obținută pornind de la expresia potențialului termodinamic

$$\Phi(p, t) = |h|^{2-\alpha}\varphi\left(\frac{t}{|h|^{1/(\beta+\gamma)}}\right), \quad h = p - bt \qquad (153.11)$$

scrisă prin analogie directă cu formula (149.7) din teoria tranzițiilor de fază [cu folosirea relațiilor: $d\nu = 2 - \alpha$, $\mu/\nu = 1/(\beta+\gamma)$]. Fără a repeta toate considerațiile făcute mai sus, să scriem direct [prin analogie cu (149.9-10)] expresiile limită care vor fi folosite mai departe[2]

$$\Phi(p, t) \sim t^{2-\alpha} \quad \text{pentru} \quad t > 0, \quad h \to 0 \qquad (153.12)$$

$$\Phi(p, t) \sim (-t)^{2-\alpha}\left[1 + c_1\frac{|h|}{(-t)^{\beta+\gamma}}\right] \quad \text{pentru} \quad t < 0, \quad h \to 0. \qquad (153.13)$$

---

[1] Cazul $x \to -\infty$ este nerealist, astfel că valoarea $|\eta|^{1/\beta} \ll |t|$ pentru t 0 se află în domeniu de separare a fazelor.

[2] Reamintim că prin Φ se înțelege aici (ca și în § 149) partea singulară a potențialului termodinamic. Considerînd această ca o corecție mică la partea principală, nesingulară, ca ne va da și corecția la celelalte potențiale termodinamice. Reamintim că pe curba echilibrului de fază mărimea caracteristică a acestei corecții este $\sim t^{2-\alpha}$ (această observație va fi folosită în § 154).

Derivînd de două ori expresia (153.12) găsim capacitatea calorică pe izocora critică (linia $p-bt=0$, $t>0$)

$$C_v \sim t^{-\alpha}. \tag{153.14}$$

Deoarece derivarea la $h=0$, $t>0$ înseamnă derivarea la $\eta=0$, aceasta este capacitatea calorică la volum constant. În acest fel, capacitatea calorică C_v pe izocora critică se comportă la fel ca și capacitatea calorică C_p la tranziția de fază de ordinul doi!

Conform formulei (16.10) avem

$$C_p - C_v \sim \frac{(\partial p/\partial t)_\eta^2}{(\partial p/\partial \eta)_t}.$$

La apropierea de punctul critic, derivata $(\partial p/\partial t)$ tinde către limita constantă b, fapt de care ne putem ușor convinge cu ajutorul ecuațiilor de stare (153.7) sau (153.10). De aceea

$$C_p \sim \left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_t^{-1} \tag{153.15}$$

Divergența acestei expresii la apropierea de punctul critic este mult mai puternică decît divergența lui C_v; de aceea, termenul C_v poate fi omis în comparație cu C_p.

În sfîrșit, să revenim asupra problemei asimetriei curbei de coexistență a fazelor în apropierea punctului critic (*V. L. Pokrovski*, 1972).

Cum deja am observat mai sus, această asimetrie poate apare numai ca rezultat al considerării, în hamiltonianul efectiv, a unor termeni care strică simetria lui în raport cu transformarea $h \to -h$, $\eta \to -\eta$. Primul dintre acești termeni este[1]: $\sim \eta^2 h$; apariția lui se poate datora formal schimbării în hamiltonianul efectiv a lui t cu $t+\text{const.}\, h$; atunci

$$a\eta^2 t \to a\eta^2 (t + \text{const.}\, h).$$

Această înlocuire în hamiltonianul efectiv duce la aceeași înlocuire în potențialul termodinamic, exprimat în funcție de h și t,

$$\Phi(h, t) \to \Phi(h, t + \text{const.}\, h).$$

În apropierea curbei de coexistență a fazelor funcția $\Phi(h, t)$ este dată de expresia (153.13); densitatea căutată se obține prin derivare în raport cu h. Ca rezultat obținem

$$V\eta|_{h\to\pm 0} = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial h}\right)_{h\to\pm 0} \sim \mp c_1(-t)^\beta + (2-\alpha)\text{const.}(-t)^{1-\alpha}.$$

---

[1] Adăugarea la hamiltonianul efectiv a termenului $\sim \eta^3 t$ nu ar strica simetria acestuia, astfel că acest termen ar putea fi exclus simplu printr-o transformare de forma $\eta \to \eta + \text{const.}\, t$. Reamintim din nou, în legătură cu aceasta (compară cu nota de la pag. 442), că în hamiltonianul efectiv η este numai o variabilă în integrala funcțională și, de aceea, transformarea respectivă nu modifică integrala statistică.

Primul termen ne dă valoarea deja cunoscută (153.4) a densității pe curba simetrică a coexistenței de fază; acest termen dispare în suma $\eta_1+\eta_2$, pentru care se obține

$$\eta_1+\eta_2 \sim (-t)^{1-\alpha}, \tag{153.16}$$

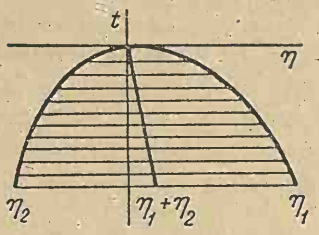


Fig. 75.

ceea ce determină legea căutată. De fapt, $1-\alpha>\beta$[1], astfel că asimetria este într-adevăr mică: $(\eta_1+\eta_2)/\eta_1 \to 0$ pentru $t \to 0$. Suma $\eta_1+\eta_2$ este de fapt pozitivă; aceasta înseamnă că considerarea ei deformează curba de coexistență, așa cum se arată pe fig. 75.

[1] Deja s-a reamintit că $\beta+\gamma>1$. Inegalitatea $1-\alpha>\beta$ rezultă atunci din relația exactă $\alpha+2\beta+\gamma=2$.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL XV

SUPRAFEȚE

§ 154. Tensiunea superficială

Peste tot am neglijat efectele legate de prezența unei suprafețe de separare între diferitele corpuri[1]. Deoarece la creșterea dimensiunilor (a numărului de particule) corpului, efectele superficiale cresc mult mai lent decît efectele de volum, este natural ca ele să fie neglijate atunci cînd studiem proprietățile de volum. Totuși, există o serie întreagă de efecte legate tocmai de proprietățile suprafețelor de separare ale corpurilor.

Proprietățile termodinamice ale suprafeței de separare sînt caracterizate în întregime de o singură mărime (funcție de starea corpurilor), care se determină în felul următor. Să notăm cu $\mathcal{S}$ aria suprafeței de separare și să considerăm procesul de variație reversibilă a acestei arii cu mărimea infinit mică $d\mathcal{S}$. Lucrul mecanic cheltuit într-un astfel de proces este evident proporțional cu $d\mathcal{S}$, adică el poate fi scris sub forma

$$dR = \alpha\, d\mathcal{S} \qquad (154.1)$$

Mărimea α astfel determinată este caracteristica esențială a suprafeței de separare; ea se numește *coeficient de tensiune superficială*.

Formula (154.1) corespunde exact cu formula $dR = -P\,dV$ care dă lucrul într-un proces reversibil de variație a volumului corpului. Se poate spune că α joacă, pentru suprafață, același rol ca presiunea pentru volum. În particular, este ușor de arătat că forța egală cu α și îndreptată după tangenta la suprafața de-a lungul normalei interioare la conturul acesteia, acționează pe unitatea de lungime a conturului care limitează un domeniu oarecare al suprafeței de separație.

Presupunem că $\alpha > 0$; că așa stau lucrurile într-adevăr, o demonstrează considerațiile următoare. Dacă am avea $\alpha < 0$, aceasta ar însemna că pe conturul care limitează suprafața ar acționa forțe îndreptate după normala exterioară, ceea ce ar însemna că acestea au tendința să „întindă" suprafața; cu alte cuvinte, suprafața de separare a două faze ar tinde să crească inde-

[1] În realitate, fazele în contact sînt evident separate printr-un strat subțire de tranziție; dacă nu ne interesează structura acestuia, îl putem trata ca pe o suprafață geometrică.

finit, adică nu ar putea să existe faze, căci ele s-ar amesteca. Din contră, pentru $\alpha>0$, suprafața de separare tinde să fie minimă (la un volum dat al celor două faze). Astfel, de exemplu, dacă una din fazele omogene ar fi scufundată în cealaltă, ea ar căpăta o formă sferică (evident, neglijăm efectul cîmpului gravific extern).

Să ne întoarcem acum la un studiu mai detaliat al tensiunii superficiale la limita a două faze izotrope — lichid și vapori — ale unei substanțe pure. Dacă este vorba despre suprafața de separare a două faze care se găsesc în echilibru una cu alta, aceasta va însemna că presiunea și temperatura lor sînt legate funcțional prin ecuația curbei de echilibru a fazelor, α fiind în realitate o funcție nu de două variabile independente, ci numai de o singură variabilă.

Fără considerarea efectelor superficiale, diferențiala energiei sistemului format din două faze (ale unei singure substanțe) la un volum dat al întregului sistem are forma $dE=T\,dS+\mu\,dN$ (la echilibru temperaturile T și potențialele chimice μ ale ambelor faze sînt aceleași, ceea ce ne și dă posibilitatea de a scrie această egalitate pentru întreg sistemul). În prezența efectelor de suprafață la partea dreaptă a acestei egalități trebuie să mai adăugăm și expresia (154.1)

$$dE=T\,dS+\mu\,dN+\alpha\,d\mathcal{S} \tag{154.2}$$

Totuși, în calitate de mărime termodinamică fundamentală este comod să luăm nu energia, ci potențialul Ω, care este funcție de T (și de volumul V). Comoditatea acestei mărimi este legată în cazul dat de faptul că mărimile T și μ au aceleași valori în ambele faze (în timp ce presiunea, cu luarea în considerare a efectelor de suprafață, este diferită — v. § 156). Pentru diferențiala lui Ω (din nou la $V=$const.) avem

$$d\Omega=-S\,dT-N\,d\mu+\alpha\,dS. \tag{154.3}$$

Mărimile termodinamice (ca, de exemplu E, Ω, S și altele) ale sistemului examinat pot fi reprezentate ca suma a două părți — de volum și de suprafață. Totuși, această separare nu este unică, deoarece numărul de particule din fiecare fază este determinat numai pînă la numărul de particule care se află în stratul de separare al celor două faze; același lucru este adevărat și pentru volumele celor două faze. Printre altele, această nedeterminare este exact de același ordin de mărime ca și efectele de suprafață care ne interesează. Vom face această separare univocă folosind următoarea condiție firească: volumele V_1 și V_2 ale celor două faze se determină astfel încît — pe lîngă condiția $V_1+V_2=V$ (V fiind volumul total al sistemului) — să aibă loc și relația

$$n_1V_1+n_2V_2=N$$

unde N este numărul total de particule din sistem, iar $n_1=n_1(\mu,\ T)$ și $n_2=n_2(\mu,\ T)$ sînt densitățile de particule din cele două faze (privite ca nelimitate). Aceste două egalități fixează volumele V_1 și V_2 (și numerele de particule $N_1=n_1V_1$, $N_2=n_2V_2$), precum și valorile părților de volum ale tuturor celorlalte mărimi termodinamice. Vom atribui părților de volum indicele zero, iar celor de suprafață indicele s; pentru numărul de particule avem, conform definiției adoptate, $N_s=0$.

Din (154.3) avem, la T și μ constante (deci și la α constant), $d\Omega=\alpha\,dS$; de aceea este clar că $\Omega_s=\alpha\mathcal{S}$. Astfel,

$$\Omega=\Omega_0+\alpha\mathcal{S}. \tag{154.4}$$

Deoarece entropia $S=-(\partial\Omega/\partial T)_{\mu,\mathcal{S}}$, partea ei de suprafață va fi[1]

$$S_s=-\frac{\partial\Omega_s}{\partial T}=-\mathcal{S}\frac{d\alpha}{dT}. \tag{154.5}$$

Mai departe, putem determina energia liberă de suprafață; deoarece $F=\Omega+\mu N$ și $N_s=0$, atunci

$$F_s=\alpha\mathcal{S}. \tag{154.6}$$

Energia de suprafață

$$E_s=F_s+TS_s=\left(\alpha-T\frac{d\alpha}{dT}\right)\mathcal{S}. \tag{154.7}$$

Cantitatea de căldură, absorbită într-un proces reversibil, izoterm atunci cînd aria variază de la $\mathcal{S}_1$ la $\mathcal{S}_2$, este egală cu

$$Q=T(S_{s1}-S_{s2})=-T\frac{d\alpha}{dT}(\mathcal{S}_2-\mathcal{S}_1). \tag{154.8}$$

Suma căldurii Q și a lucrului mecanic $R=(\mathcal{S}_2-\mathcal{S}_1)$ într-un astfel de proces este, așa cum trebuie, egală cu variația energiei $E_{s2}-E_{s1}$.

Calitativ, tensiunii superficiale dintre lichid și vaporii săi i se poate aplica legea stărilor corespondente (§ 84). În spiritul acestei legi trebuie să ne așteptăm ca raportul fără dimensiuni dintre α și mărimea formată din produsul presiunii și temperaturii critice (cu dimensiuni $J\cdot m^{-2}$) să fie o funcție universală de variabila redusă T/T_{cr}

$$\frac{\alpha}{(T_{cr}P_{cr}^2)^{1/3}}=f\left(\frac{T}{T_{cr}}\right) \tag{154.9}$$

(la temperaturi mult sub temperatura critică, acest raport este egal aproximativ cu 4).

În punctul critic fazele lichidă și gazoasă devin identice, suprafața de separare dintre ele continuă să existe, iar coeficientul de tensiune superficială trebuie să tindă către zero. Bazați pe teoria fluctuațiilor a punctului critic, putem exprima legea acestei tinderi spre zero în funcție de exponenții critici introduși în § 148.

Pe măsura apropierii de punctul critic grosimea stratului de suprafață dintre cele două faze crește, căpătînd dimensiuni macroscopice. Suficient de aproape de punctul critic această grosime trebuie să fie de ordinul de mărime al razei de corelație a fluctuațiilor r_c. Pentru a obține tensiunea superficială este suficient să înmulțim acum grosimea r_c cu mărimea caracteristică a

---

[1] Coeficientul α este funcție doar de o singură variabilă; pentru o astfel de funcție noțiunea de derivate parțiale în raport cu μ și cu T nu are sens. Totuși, conform celor de mai sus

$$N_s=-\left(\frac{\partial\Omega_s}{\partial\mu}\right)_T=0,$$

ceea ce formal înseamnă că $(\partial\alpha/\partial\mu)_T=0$; în aceste condiții, evident, are loc egalitatea

$$\frac{d\alpha}{dT}=\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_\mu,$$

ceea ce se și folosește în (154.5).

densității potențialului termodinamic, mai exact cu partea lui singulară, determinată de fenomenele critice. Această densitate este $\sim(-t)^{2-\alpha}$ (v. nota de la pag. 463[1]). În acest fel, coeficientul de tensiune superficială este $\sim r_c(-t)^{2-\alpha}$; reamintindu-ne că $r_c \sim (-t)^{-\nu}$, [conform cu (148.6)] și că $2-\alpha = \nu d = 3\nu$ [conform cu (149.2)], găsim în sfîrșit

$$\alpha \sim (T_{cr}-T)^{2\nu} \tag{154.10}$$

(*B. Widom*, 1965). De fapt[2] $2\nu = 1, 3$.

§ 155. Tensiunea superficială a cristalelor

Tensiunea superficială a corpurilor anizotrope — cristale — este diferită pe diferitele fețe ale cristalului; se poate spune că aceasta este funcție de orientarea suprafeței (adică de indicii săi Miller). Această funcție are un caracter destul de special. Pe de o parte, diferența valorilor lui α pentru două fețe cristaline, ale căror direcții sînt infinit apropiate una de alta, este infinit mică, ceea ce înseamnă că tensiunea superficială poate fi reprezentată sub forma unei funcții continue de direcția feței. Pe de altă parte, totuși, se poate arăta că această funcție nu are derivata determinată nici într-un punct. Astfel, de exemplu, dacă considerăm o familie de plane cristaline care se intersectează de-a lungul unei drepte (fie φ unghiul de rotație în jurul acestei drepte, care determină direcția planului), vedem că funcția $\alpha = \alpha(\varphi)$ are, pentru fiecare valoare a lui φ, două derivate: în direcția creșterii sau în direcția descreșterii argumentului ei[3].

Să presupunem că cunoaștem tensiunea superficială ca funcție de direcția feței. Problema care se pune este dacă cu ajutorul acestei funcții putem determina forma de echilibru a cristalului; subliniem că, în condiții obișnuite, forma observată a cristalului este determinată de condițiile de creștere ale acestuia și nu corespunde echilibrului. Forma de echilibru se determină prin minimul potențialului Ω (pentru T, μ și volumul V ale cristalului date) sau, ceea ce este același lucru, prin condiția de minim a părții sale de suprafață. Aceasta este egală cu

$$\Omega_s = \oint \alpha \, d\mathcal{S}$$

unde integrala se extinde pe toată suprafața cristalului pentru un corp izotrop $\alpha = \text{const.}$, $\Omega_s = \alpha\mathcal{S}$ și forma de echilibru se determină simplu din condiția de minim a ariei totale $\mathcal{S}$, adică este o sferă).

Fie $z = z(x, y)$ ecuația suprafeței cristalului și să introducem notațiile

$$p = \frac{\partial z}{\partial x}, \quad q = \frac{\partial z}{\partial y}$$

---

[1] Notarea coeficientului de tensiune superficială și a exponentului critic al lui r_c cu aceeași literă, nu trebuie să ducă la confuzii.

[2] Grosimea stratului de suprafață coincide cu raza de corelație și în teoria van der Waals și, de aceea, legea $\sim(-t)^{2-\alpha-\nu}$ pentru tensiunea superficială [fără folosirea relației (149.2)] ar fi adevărată și în această teorie. Cu $\alpha = 0$, $\nu = 1/2$ s-ar obține $(-t)^{3/2}$.

[3] Pentru detalii vezi: L. D. Landau, *Asupra formei de echilibru a cristalelor*, Culegere de articole cu ocazia celei de-a 70-a aniversare a lui A. Ioffe, 1970 Opere, vol. 2, art. 70, Nauka, 1969).

pentru derivatele care determină direcția suprafeței în fiecare punct al său; α poate fi exprimată sub forma unei funcții de aceste mărimi: $\alpha=\alpha(p, q)$. Forma de echilibru se determină din condiția

$$\int \alpha(p, q) \sqrt{1+p^2+q^2}\, dx\, dy = \min. \tag{155.1}$$

cu condiția suplimentară

$$\int z\, dx\, dy = \text{const.} \tag{155.2}$$

(volum constant). Această problemă variațională duce la următoarea ecuație diferențială

$$\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial p} + \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial f}{\partial q} = 2\lambda \tag{155.3}$$

unde s-a introdus notația

$$f(p, q) = \alpha(p, q)\sqrt{1+p^2+q^2}, \tag{155.4}$$

λ fiind o constantă.

Avem apoi, prin definiție, $dz=p\,dx+q\,dy$; introducînd funcția auxiliară

$$\zeta = px+qy-z \tag{155.5}$$

avem pentru ea $d\zeta=y\,dp+y\,dq$ sau

$$x=\frac{\partial \zeta}{\partial p}, \quad y=\frac{\partial \zeta}{\partial q} \tag{155.6}$$

unde ζ este privită ca funcție de p și q. Scriind derivatele în raport cu x și y în (155.3) sub formă de jacobieni, înmulțind ambii membri ai egalității cu $\partial(x, y)/\partial(p, q)$ și folosind (155.6), obținem ecuația

$$\frac{\partial\left(\frac{\partial f}{\partial p}, \frac{\partial \zeta}{\partial q}\right)}{\partial(p, q)} + \frac{\partial\left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}, \frac{\partial f}{\partial q}\right)}{\partial(p, q)} = 2\lambda \frac{\partial\left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}, \frac{\partial \zeta}{\partial q}\right)}{\partial(p, q)},$$

Această ecuație are integrala

$$f=\lambda\zeta=\lambda(px+qy-z)$$

sau

$$z=\frac{1}{\lambda}\left(p\frac{\partial f}{\partial p}+q\frac{\partial f}{\partial q}-f\right). \tag{155.7}$$

Dar aceasta nu este altceva decît ecuația înfășurătoarei suprafeței unei familie de plane

$$px+qy-z=\frac{1}{\lambda}\alpha(p, q)\sqrt{1+p^2+q^2} \tag{155.8}$$

(unde p, q joacă rolul de parametri).

Rezultatul obținut poate fi formulat sub forma următoarei construcții geometrice: pe fiecare rază vectoare dusă din origine luăm un segment de lungime proporțională cu $\alpha(p, q)$, unde p și q determină direcția razei vectoare[1]; prin capetele segmentelor ducem un plan perpendicular pe segmentul respec-

[1] Cei trei cosinuși ai razei vectoare sînt proporționali cu p, q, -1.

tiv; înfășurătoarea acestor plane dă forma de echilibru a cristalului (*G. V. Wulf*).

Se poate arăta (v. bibliografia citată la pag. 468, că forma particulară a funcției α care a fost menționată la începutul paragrafului, poate duce la faptul că forma de echilibru a cristalului astfel determinată va conține o serie de zone plane, care corespund planelor cristaline de indici Miller mici. Mărimea zonelor plane descrește rapid cu creșterea indicilor Miller. Aceasta ar trebui să conducă la faptul că forma de echilibru va fi compusă dintr-un număr mic de zone plane, care totuși nu se intersectează sub formă unghiulară, ci sînt reunite sub forma de domenii rotunjite.

§ 156. Presiunea superficială

Așa cum s-a menționat (§ 12), egalitatea presiunilor a două faze în contact provine din egalitatea forțelor exercitate de cele două faze pe suprafața de separare. Ca peste tot pînă acum, pentru obținerea acelui rezultat s-au neglijat efectele de suprafață. Acum este clar că dacă suprafața de separare nu este plană, aria sa și, totodată și energia superficială variază în general în decursul deplasării sale. Cu alte cuvinte, prezența unei suprafețe curbe de separare între faze conduce la apariția unor forțe suplimentare și presiunile celor două faze nu vor fi identice; diferența lor se numește *presiune superficială*.

Astfel, condiția de echilibru nu cere acum decît ca temperatura și potențialul chimic să fie constante în întreg sistemul. Pentru valori date ale acestor mărimi și, de asemenea, a volumului total al sistemului, potențialul termodinamic Ω al sistemului trebuie să fie minim (în raport cu deplasarea suprafeței de separare).

Să examinăm două faze izotrope (două lichide sau lichidul și vaporii săi). Avînd în vedere numai aspectele termodinamice ale problemei, vom considera că una din faze (faza 1) are forma unei sfere și este scufundată în cealaltă fază. Atunci presiunea este constantă în fiecare din faze și potențialul termodinamic Ω al sistemului este dat de formula

$$\Omega = -P_1V_1 - P_2V_2 + \alpha\mathcal{S} \tag{156.1}$$

unde primii doi termeni corespund părții de volum a potențialului, iar indicii 1 și 2 se referă la cele două faze.

Presiunile celor două faze care se află în echilibru satisfac ecuațiile $\mu_1(P_1, T) = \mu_2(P_2, T) \equiv \mu$, unde μ este valoarea comună a ambelor potențiale chimice. De aceea, pentru μ și T constante trebuie să considerăm și presiunile P_1 și P_2 constante (și, de asemenea, și coeficientul de tensiune superficială α). Considerînd că suma $V_1 + V_2$ este constantă, găsim condiția de minim a lui Ω sub forma

$$d\Omega = -(P_1 - P_2)dV_1 + \alpha d\mathcal{S} = 0.$$

În sfîrșit, punînd aici $V_1 = \frac{4\pi}{3}r^3$, $S = 4\pi r^2$ (unde r este raza sferei), obținem formula căutată

$$P_1 - P_2 = \frac{2\alpha}{r} \tag{156.2}$$

În cazul unei suprafețe de separare plană ($r \to \infty$) ambele presiuni, așa cum era de așteptat, coincid.

Formula (156.2) determină numai diferența presiunilor în cele două faze; să o calculăm acum pe fiecare dintre ele în parte.

Presiunile P_1 și P_2 satisfac ecuația $\mu_1(P_1, T) = \mu_2(P_2, T)$. Presiunea comună a ambelor faze cînd suprafața de separare este plană (să notăm această presiune cu P_0) se determină din condiția ca, la temperatură constantă, să avem $\mu_1(P_0, T) = \mu_2(P_0, T)$. Scăzînd cele două ecuații obținem

$$\mu_1(P_1, T) - \mu_1(P_0, T) = \mu_2(P_2, T) - \mu_2(P_0, T). \qquad (156.3)$$

Presupunînd că diferențele

$$\delta P_1 = P_1 - P_0, \quad \delta P_2 = P_2 - P_0$$

sînt relativ mici și dezvoltînd ambii membri ai ecuației (156.3) după aceste variații, găsim

$$v_1 \delta P_1 = v_2 \delta P_2 \qquad (156.4)$$

unde v_1 și v_2 sînt volumele moleculare [v. (24.12)]. Folosind acum și formula (156.2), scrisă sub forma $\delta P_1 - \delta P_2 = 2\alpha/r$, găsim pentru δP_1 și δP_2

$$\delta P_1 = \frac{2\alpha}{r} \frac{v_2}{v_2 - v_1}, \quad \delta P_2 = \frac{2\alpha}{r} \frac{v_1}{v_2 - v_1}. \qquad (156.5)$$

Pentru picături de lichid în vapori avem $v_1 \ll v_2$; considerînd vapori ca un gaz ideal, avem $v_2 = T/P_2 \approx T/P_0$ și ca rezultat obținem

$$\delta P_l = \frac{2\alpha}{r}, \quad \delta P_g = \frac{2v_l\alpha}{rT} P_0 \qquad (156.6)$$

(pentru claritate am folosit indicii „l" și „g" în loc de 1 și 2). Observăm că presiunea vaporilor din jurul picăturii depășește presiunea vaporilor saturanți la o suprafață de separare plană și crește cu micșorarea razei picăturii.

Pentru dimensiuni suficient de reduse ale picăturii, cînd $\delta P_g/P_0$ nu mai este mic, formulele (156.6) devin inaplicabile, căci volumul vaporilor depinde puternic de presiune, iar dezvoltarea pe care am făcut-o cînd am trecut de la (156.3) la (156.4) nu mai este corectă. Ca urmare a compresibilității reduse a lichidului, influența variației presiunii este neimportantă și membrul stîng al ecuației (156.3) poate fi înlocuit, ca și mai sus, cu $v_l \delta P_l$. În membrul drept scriem potențialul chimic al vaporilor sub forma $\mu = T \ln P_g + \gamma(T)$ și găsim

$$\delta P_l = P_l - P_0 = \frac{T}{V_l} \ln \frac{P_g}{P_0}$$

Deoarece în cazul de față $\delta P_l \gg \delta P_g$, diferența $P_l - P_0$ poate fi înlocuită cu $P_l - P_g$ și, folosind formula (156.2) pentru presiunea superficială, obținem în sfîrșit

$$\ln \frac{P_g}{P_0} = \frac{2\alpha v_l}{rT}. \qquad (156.7)$$

Pentru o bulă de vapori în lichid se obțin, în mod analog, aceleași formule (156.6-7) cu semnul contrar.

§ 157. Tensiunea superficială a soluțiilor

Să considerăm acum suprafața de separare dintre o soluție lichidă și o fază gazoasă; poate fi vorba despre un gaz oarecare și soluția sa în lichid, despre o soluție lichidă și vaporii săi etc.

Așa cum s-a procedat și în § 154, vom împărți toate mărimile care se referă la sistemul examinat în partea lor de volum și cea de suprafață; metoda de separare se bazează pe egalitățile $V=V_1+V_2$, $N=N_1+N_2$ pentru volumul și numărul de particule ale solventului. Cu alte cuvinte, întregul volum V al sistemului se distribuie exact între cele două faze, astfel încît dacă înmulțim V_1 și V_2 cu densitățile corespunzătoare ale solventului, obținem în sumă numărul de particule al solventului din sistem. Astfel, prin definiție, partea de suprafață $N_s=0$.

Ca și în cazul celorlalte mărimi și numărul de particule ale substanței dizolvate va fi scris sub forma unei sume: $n=n_0+n_s$. Se poate spune că n_0 este cantitatea de substanță dizolvată, care ar fi inclusă în volumele V_1 și V_2 dacă ar fi repartizată în fiecare din ele cu concentrație exactă egală cu concentrația volumică a soluției respective. Numărul n_0 astfel determinat poate fi atît mai mare, cît și mai mic decît numărul real total de particule n al substanței dizolvate. Dacă $n_s=n-n_0>0$, aceasta înseamnă că substanța dizolvată se acumulează cu o concentrație superioră în stratul superficial (așa-numita *adsorbție pozitivă*). Dacă $n_s<0$, atunci înseamnă că în stratul superficial concentrația este inferioară celei din volum (*adsorbție negativă*).

Coeficientul de tensiune superficială al soluției este funcție nu de una, ci de două variabile independente. Deoarece derivata potențialului Ω în raport cu potențialul chimic (luată cu semnul minus) ne dă numărul corespunzător de particule, atunci n_s se poate obține prin derivarea lui $\Omega_s=\alpha\mathcal{S}$ în raport cu potențialul μ' al substanței dizolvate[1]

$$n_s=-\frac{\partial\Omega_s}{\partial\mu'}=-\mathcal{S}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial\mu'}\right)_T. \qquad (157.1)$$

Presupunem că presiunea fazei gazoase este atît de mică încît putem neglija influența ei asupra proprietăților fazei lichide. Atunci derivata lui α din (157.1), care trebuie luată de-a lungul curbei de echilibru a fazelor la o temperatură dată, poate fi înlocuită cu derivata luată la presiune constantă — egală cu zero — (și la T constantă). Privind α ca funcție de temperatură și concentrația c a soluției putem scrie formula (157.1) sub forma

$$n_s=-\mathcal{S}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial c}\right)_T\left(\frac{\partial c}{\partial\mu'}\right)_{T,P}. \qquad (157.2)$$

---

[1] Coeficientul α este acum funcție de două variabile independente, de exemplu μ' și T; derivata $\partial\Omega_s/\partial\mu'$ trebuie calculată la T și potențialul chimic μ al dizolvantului constante. Dar condiția pe care am adoptat-o, adică

$$N_s=-\left(\frac{\partial\Omega_s}{\partial\mu}\right)_{\mu',T}=0$$

înseamnă că am pus formal $(\partial\alpha/\partial\mu)_{\mu',T}=0$, ceea ce ne permite să scriem egalitatea (157.1) (compară cu nota de la pag. 467).

Dar conform cu inegalitatea termodinamică (96.7) derivata $(\partial\mu'/\partial c)_{T,\,P}$ este întotdeauna pozitivă. De aceea, din (157.2) rezultă că n_s și $(\partial\alpha/\partial c)_T$ au semne contrare. Aceasta înseamnă că dacă substanța dizolvată crește tensiunea superficială (α crește cu creșterea concentrației soluției), atunci ea se adsoarbe negativ. Substanța care micșorează tensiunea superficială se adsoarbe pozitiv.

Dacă soluția este slabă, atunci potențialul chimic al substanței dizolvate are forma $\mu'=T\ln c+\psi(P, T)$ și, înlocuind această expresie în (157.2), găsim

$$n_s=-\mathcal{S}\frac{c}{T}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial c}\right)_T. \tag{157.3}$$

O formulă analogă

$$n_s=-\mathcal{S}\frac{P}{T}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial P}\right)_T \tag{157.4}$$

se obține pentru adsorbția gazului (cu presiunea P) pe suprafața lichidului.

Dacă este slabă nu numai soluția, dar și adsorbția din ea, putem dezvolta pe α după puterile concentrației c și să scriem aproximativ

$$\alpha=\alpha_0+\alpha_1 c$$

unde α_0 este tensiunea superficială la suprafața de separare a două faze a dizolvantului pur. Din (157.3) găsim atunci: $\alpha_1=-n_sT/\mathcal{S}c$, astfel că

$$\alpha-\alpha_0=-\frac{n_sT}{\mathcal{S}}. \tag{157.5}$$

Atragem atenția asupra asemănării acestei formule cu formula lui van't Hoff pentru presiunea osmotică (rolul volumului jucîndu-l aici aria suprafeței).

§ 158. Tensiunea superficială a soluțiilor de electroliți tari

Variația tensiunii superficiale a unui lichid cînd se dizolvă în el un electrolit tare poate fi calculată sub forma generală numai pentru soluțiile slabe (*L. Onsager, N. Samaras*, 1934).

Să notăm cu $w_a(x)$ energia suplimentară a unui ion (de tipul a) datorită prezenței unei suprafețe libere, ionul se găsește la o distanță x de această suprafață [$w_a(x)$ tinde către zero cînd $x\to\infty$]. Concentrația ionilor din vecinătatea suprafeței se deosebește de concentrația c_a din interiorul soluției prin factorul

$$e^{-w_a/T}\approx 1-\frac{w_a}{T}.$$

De aceea, contribuția suprafeței la numărul total al acestor ioni în lichid este

$$n_{as}=-\frac{\mathcal{S}c_a}{vT}\int_0^\infty w_a\,dx \tag{158.1}$$

(v este volumul molecular al dizolvantului).

Pentru calculul tensiunii superficiale plecăm de la relația

$$\mathcal{S}\mathrm{d}\alpha = -\sum_a n_{as}\mathrm{d}\mu'_a \tag{168.2}$$

unde sumarea se face pe toate tipurile de ioni din soluție. Pentru soluțiile slabe ($\mu'_a = T\ln c_a + \psi_a$)

$$\mathcal{S}\mathrm{d}\alpha = -T\sum_a \frac{n_{as}}{c_a}\mathrm{d}c_a. \tag{158.3}$$

Înlocuind aici (158.1) găsim

$$\mathrm{d}\alpha = \frac{1}{v}\sum_a \mathrm{d}c_a \int_0^\infty w_a \mathrm{d}x. \tag{158.4}$$

Așa cum se va vedea din cele ce urmează, contribuția principală la integrală provine de la distanțe x, mari în comparație cu distanțele interatomice, dar mici în comparație cu raza Debye $1/\varkappa$.

Energia w_a se compune din două părți

$$w_a = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon(\varepsilon+1)}\frac{e^2 z_a^2}{16\pi\varepsilon_0 x} + ez_a\varphi(x). \tag{158.5}$$

Primul termen este determinat de „forța imagine" care acționează asupra sarcinii ez_a, situată în mediul cu constanta dielectrică ε la distanța x de suprafața lui. Pe baza inegalității $x \ll 1/\varkappa$ efectul de ecranare al norului ionic din jurul sarcinii nu influențează asupra acestei energii. În al doilea termen $\varphi(x)$ înseamnă variația, determinată de prezența suprafeței, a potențialului cîmpului creat de toți ceilalți ioni din soluție. Totuși, aici, acest termen este fără importanță, căci el dispare cînd substituim (158.5) în (158.4), ca urmare a condiției de neutralitate din punct de vedere electric a soluției ($\sum c_a z_a =$ și deci avem și $\sum z_a \mathrm{d}c_a = 0$).

În acest fel, efectuînd integrarea în (158.4) găsim

$$\mathrm{d}\alpha = \frac{(\varepsilon-1)e^2}{16\pi\varepsilon_0\varepsilon(\varepsilon+1)v}\sum_a \ln\frac{1}{\varkappa a_a}\mathrm{d}(z_a^2 c_a).$$

Divergența logaritmică a integralei la ambele limite confirmă afirmația făcută mai sus cu privire la domeniul de integrare. Ca limită superioară am luat raza de ecranare $1/\varkappa$, iar ca limită inferioară — o anumită mărime a_a, de ordinul dimensiunilor atomice (dar diferită pentru diferite tipuri de ioni). Reamintind că $\varkappa^2$ este proporțional cu suma $\sum z_a^2 c_a$, observăm că expresia obținută reprezintă o diferențială totală și poate fi deci integrată direct ceea ce dă

$$\alpha - \alpha_0 = \frac{(\varepsilon-1)e^2}{32\pi\varepsilon_0\varepsilon(\varepsilon+1)v}\sum_a c_a z_a^2 \ln\frac{\lambda_a z_a^2}{\sum_b c_b z_b^2} \tag{158.6}$$

unde α_0 este tensiunea superficială a dizolvantului pur, iar λ_a este o constantă adimensională.

Această formulă rezolvă problema pusă. Atragem atenția asupra faptului că dizolvarea unui electrolit tare conduce la creșterea tensiunii superficiale a lichidului.

§ 159. Adsorbția

În sens restrîns, prin *adsorbție* se înțelege cazul în care substanța dizolvată se concentrează la suprafața fazei condensate (adsorbantul)[1], fără a pătrunde practic în volumul acesteia. Pelicula de adsorbție astfel formată poate fi caracterizată prin *concentrația superficială* γ, determinată ca numărul de particule al substanței adsorbite pe unitatea de arie a suprafeței. La presiuni mici ale gazului care se adsoarbe, concentrația γ trebuie să fie proporțională cu presiunea[2]; din contră, la presiuni mari, creșterea lui γ se încetinește și ea tinde către o valoare limită corespunzătoare formării unei pelicule monomoleculare, unde moleculele substanței adsorbite sînt strîns împachetate.

Fie μ' potențialul chimic al substanței adsorbite. Prin aceeași metodă pe care am folosit-o și în § 96 pentru soluțiile volumice, se poate obține pentru adsorbție inegalitatea termodinamică

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial \gamma}\right)_T > 0 \tag{159.1}$$

cu totul analogă cu inegalitatea (96.7). Pe de altă parte, conform cu (157.1) avem

$$\gamma = -\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \mu'}\right)_T = -\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \gamma}\right)_T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu'}\right)_T \tag{159.2}$$

și avînd în vedere inegalitatea (159.1) de aici rezultă că

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \gamma}\right)_T < 0, \tag{159.3}$$

adică tensiunea superficială scade cu creșterea concentrației de suprafață.

Lucrul mecanic minim care trebuie cheltuit pentru formarea peliculei adsorbite este egal cu variația potențialului termodinamic Ω

$$R_{min} = \mathcal{S}(\alpha - \alpha_0) \tag{159.4}$$

unde α_0 este tensiunea superficială la suprafața curată. Conform cu (91.4), găsim de aici căldura de adsorbție

$$Q = -\mathcal{S}T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\alpha - \alpha_0}{T}\right)_P. \tag{159.5}$$

Pelicula de adsorbție poate fi considerată ca un sistem termodinamic bidimensional, care poate fi atît izotrop, cît și anizotrop, indiferent de izotropia celor două faze volumice[3]. Apare astfel problema tipurilor posibile de simetrie ale peliculei.

---

[1] Presupunem că adsorbția se face din fază gazoasă.

[2] În practică, această lege nu este realizată la suprafața corpurilor solide, care nu este niciodată suficient de omogenă.

[3] Aici este vorba despre adsorbția la suprafața unui lichid; adsorbția la suprafața unui solid nu prezintă interes, ca urmare a neomogenității, deja notate, și care este întotdeauna prezentă.

Observăm că, în principiu, este posibilă anizotropia suprafeței de separare între două faze izotrope (lichid și vapori) ale aceleiași substanțe pure.

La sfîrșitul §137 deja s-a specificat că, deși existența unei rețele cristaline bidimensionale cu dimensiuni oricît de mari nu este posibilă (avînd în vedere că fluctuațiile distrug ordinea), pelicula poate prezenta proprietăți cristaline dacă dimensiunile ei nu sînt prea mari. Același lucru este adevărat și pentru peliculele de cristale lichide (v. sfîrșitul § 141).

Analog cu ceea ce se petrece în cazul cristalelor solide tridimensionale obișnuite, în peliculele bidimensionale sînt posibile mai multe faze. Condiția de echilibru a două faze ale peliculei cere ca, pe lîngă egalitatea temperaturilor și a potențialelor chimice, să se realizeze și egalitatea tensiunilor superficiale. Ultima condiție corespunde condiției de egalitate a presiunilor în cazul fazelor de volum și exprimă simplu condiția de compensare a forțelor cu care cele două faze acționează una asupra alteia.

§ 160. Udarea

Să considerăm adsorbția pe suprafața unui solid a vaporilor substanței adsorbite, presiunea vaporilor fiind apropiată de cea de saturație. Concentrația de echilibru γ se determină din condiția de egalitate a potențialului chimic al substanței adsorbite μ' cu potențialul chimic al gazului μ_g. În această situație pot avea loc mai multe cazuri, în funcție de caracterul dependenței lui μ' de γ.

Să presupunem că cantitatea de substanță crește puțin cîte puțin și că pelicula de adsorbție devine o peliculă lichidă de grosime macroscopică. Concentrația superficială γ capătă atunci sensul unei mărimi proporționale cu grosimea peliculei l: $\gamma=\rho l/m$, unde m este masa moleculei, iar ρ densitatea lichidului. Cu creșterea grosimii peliculei, potențialul său chimic tinde către μ_l, adică potențialul chimic al lichidului masiv. Vom lua valorile lui μ' (la P și T date) pornind de la această valoare limită, adică vom scrie $\mu'+\mu_l$ în loc de μ'; în acest fel, prin definiție, $\mu'\to 0$ cînd $\gamma\to\infty$.

Potențialul chimic al vaporilor se poate scrie sub forma

$$\mu_g=\mu_l(T)+T\ln\frac{P}{P_0}$$

unde $P_0(T)$ este presiunea vaporilor saturanți; aici s-a folosit faptul că vaporii saturanți, prin definiție, se află în echilibru cu lichidul, adică pentru $P=P_0$ trebuie să avem $\mu_g=\mu_l$[1]. Concentrația superficială se determină din condiția $\mu'+\mu_l=\mu_g$, adică

$$\mu'(\gamma)=T\ln\frac{P}{P_0}. \qquad (160.1)$$

Dacă această ecuație este satisfăcută de mai multe valori ale lui γ, stabilitatea stării corespunde minimului potențialului Ω_s. Raportîndu-l la 1 m^2 de suprafață, obținem o mărime care poate fi numită (în cazul general al unei grosimi oarecare a peliculei) „coeficient efectiv de tensiune superficială"

[1] Presupunem că lichidul este incompresibil, cu alte cuvinte, neglijăm faptul că potențialul chimic depinde de presiune.

α la suprafața de separare dintre corpul solid și vapori, ținînd cont de prezența unei pelicule intermediare. Integrînd relația (159.2) vom putea scrie

$$\alpha(\gamma)=\int_{\gamma}^{\infty}\gamma\,\frac{d\mu'}{d\gamma}\,d\gamma+\alpha_{sl}+\alpha_{lg}. \qquad (160.2)$$

Constanta a fost astfel aleasă încît, pentru $\gamma\to\infty$, funcția $\alpha(\gamma)$ să se transforme într-o sumă de tensiuni superficiale la limita fazelor „masive": solid-lichid și lichid-gaz.

Reamintim, de asemenea, că condiția de stabilitate termodinamică a stării este inegalitatea (159.1), adevărată pentru orice γ.

Să examinăm acum cîteva cazuri tipice, care pot avea loc în funcție de caracterul mărimii $\mu'(\gamma)$. Pe graficele reprezentate în continuare, curbele continue corespund acestei funcții în domeniul peliculei lichide de grosime macroscopică, iar cele întrerupte — peliculelor de adsorbție de „grosime moleculară". Se înțelege că reprezentarea funcției în cele două domenii este imposibil de realizat la aceeași scară, graficele fiind astfel convenționale.

În primul din cazurile reprezentate (fig. 76, a) funcția $\mu'(\gamma)$ descrește monoton cu creșterea lui γ (adică cu grosimea peliculei) în domeniul peliculelor de grosime macroscopică. În ceea ce privește domeniul dimensiunilor moleculare, aici funcția $\mu'(\gamma)$ tinde totdeauna la infinit pentru $\gamma\to 0$, după legea $\mu'=T\ln\gamma$, care corespunde „soluției slabe" a substanței adsorbite la suprafață. Concentrația de echilibru se determină, conform cu (160.1), prin punctul de intersecție al curbei cu orizontala $\mu'=\text{const.}\leqslant 0$. În cazul dat,

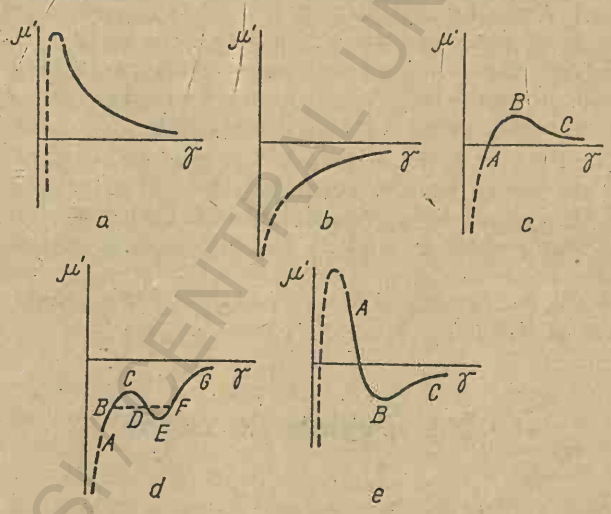


Fig. 76.

aceasta are loc numai în domeniul concentrațiilor moleculare, adică trebuie să aibă loc adsorbția moleculară obișnuită, despre care a fost vorba în paragraful precedent.

Dacă $\mu'(\gamma)$ este monoton crescătoare, peste tot negativă (fig. 69, b), atunci în echilibru pe suprafața adsorbantului se formează o peliculă lichidă de grosime macroscopică. În particular, pentru presiunea $P=P_0$ (vaporii

saturanți) trebuie să apară o peliculă atît de groasă încît proprietățile sale să nu se deosebească de proprietățile lichidului masiv, astfel că vaporii saturanți vor fi în contact cu propria lor fază lichidă. În acest caz, se spune că lichidul udă complet suprafața solidului dat.

În principiu, sînt posibile și cazuri mai complicate. Astfel, dacă funcția $\mu'(\gamma)$ trece prin zero și are un maxim (fig. 76, c), vom avea udare, însă cu formarea unei pelicule care nu este stabilă decît pentru grosimi inferioare unei anumite valori limită. Pelicula, de grosime finită, se află în echilibru cu vaporii saturanți, ceea ce corespunde punctului A. Această stare este separată de altă stare stabilă — echilibrul peretelui cu lichidul masiv — printr-o zonă metastabilă AB și domeniul complet instabil BC.

Curba reprezentată pe fig. 76, d corespunde unei pelicule instabile într-un interval determinat de grosimi. Dreapta BF, separînd ariile egale BCD și DEF, unește punctele B și F cu aceleași valori a lui α (la același μ'), așa cum se vede ușor din (160.2). Ramurile AB și FG corespund peliculelor stabile; intervalul CE este complet instabil, iar intervalele BC și EF sînt metastabile.

În acest caz, ambele limite ale domeniului de instabilitate (punctele B și F) corespund peliculelor de grosimi macroscopice. Instabilitatea în intervalul dintre o anumită grosime macroscopică și o grosime moleculară ar trebui să corespundă curbei de tipul reprezentat pe fig. 76, e. Totuși, o astfel de curbă va conduce mai degrabă la cazul fără udare. Într-adevăr, limitei de stabilitate i-ar corespunde pe ramura BC un punct în care dreapta orizontală ar intersecta arii identice sub curba superioară și deasupra celei inferioare. Dar aceasta este, în general, imposibil: ultima arie, fiind legată de forțele van der Waals (v. mai jos), va fi mică în raport cu prima, care este determinată de forțe mult mai importante ce acționează la distanțe moleculare. Aceasta înseamnă că tensiunea superficială pe întreaga ramură BC va fi mai mare decît cea care ar corespunde adsorbției moleculare pe suprafața solidă și, de aceea, pelicula va fi metastabilă.

Potențialul chimic al peliculei lichide (măsurat de la valoarea μ_l) caracterizează diferența dintre energia substanței în peliculă și energia sa în lichidul masiv. Este evident că μ' este determinat deci de forțele de interacție a atomilor la distanțe mari în raport cu dimensiunile atomice — distanțe $\sim l$ (așa-numitele forțe van der Waals). Potențialul $\mu'(l)$ poate fi calculat sub formă generală, iar rezultatul se exprimă prin permeabilitatea dielectrică a peretelui solid și lichid (v. vol. IX).

§ 161. Unghiul de racord

Să examinăm contactul a trei corpuri — solid, lichid, gaz (sau solid și două lichide); le vom diferenția prin indicii 1, 2 și 3, și vom nota coeficienții de tensiune superficială cu α_{12}, α_{13}, α_{23} (fig. 77).

Pe linia de contact a celor trei corpuri sînt aplicate trei forțe de tensiune superficială, fiecare din ele fiind îndreptată spre interiorul suprafeței de separare dintre cele două corpuri corespunzătoare. Să notăm cu θ unghiul dintre suprafața lichidului și suprafața plană a corpului solid — așa-numitul *unghi de racord*. Valoarea acestui unghi se determină din condiția de echilibru me-

canic: rezultanta celor trei forțe de tensiune superficială nu trebuie să aibă componentă de-a lungul suprafeței corpului solid

$$\alpha_{13}=\alpha_{12}+\alpha_{23}\cos\theta$$

de unde

$$\cos\theta=\frac{\alpha_{13}-\alpha_{12}}{\alpha_{23}}. \qquad (161.1)$$

Dacă $\alpha_{13}>\alpha_{12}$, adică tensiunea superficială între gaz și solid este mai mare decît între corpul solid și lichid, atunci $\cos\theta>0$ și unghiul de racord este ascuțit (ca în fig. 77). Dacă, însă, $\alpha_{13}<\alpha_{12}$, unghiul de racord este obtuz.

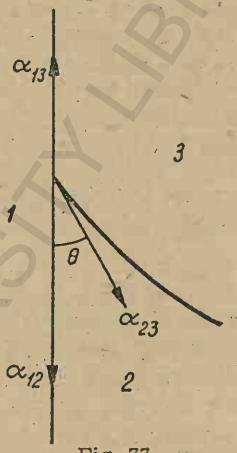


Fig. 77.

Din expresia (161.1) se vede că în fiecare caz real de contact stabil trebuie să aibă loc următoarea inegalitate

$$|\alpha_{13}-\alpha_{12}|\leqslant\alpha_{23}; \qquad (161.2)$$

în caz contrar condiția de echilibru ar duce la o valoare imaginară a unghiului θ. Pe de altă parte, dacă înțelegem prin α_{12}, α_{13}, α_{23} valorile coeficienților corespunzători pentru fiecare pereche de corpuri, luată în absența celui de al treilea corp, este posibil ca inegalitatea (161.2) să nu fie satisfăcută. Totuși, în realitate, trebuie să avem în vedere că la contactul a trei corpuri diferite, la suprafața de separare a două dintre ele se formează, în general, o peliculă de adsorbție a celei de a treia substanțe și care micșorează tensiunea superficială. Coeficienții α care se obțin în acest mod trebuie să satisfacă inegalitatea (161.2) și o astfel de adsorbție trebuie neapărat să aibă loc, dacă fără ea inegalitatea respectivă nu este satisfăcută.

Dacă lichidul udă complet suprafața solidă, atunci pe aceasta se formează nu o peliculă de adsorbție, ci un strat lichid de grosime macroscopică. Ca urmare, gazul se va afla peste tot în contact cu lichidul, iar tensiunea superficială între solid și gaz nu se mai ia în discuție. Condiția de echilibru mecanic ne dă, simplu, $\cos\theta=1$, adică unghiul de racord va fi egal cu zero.

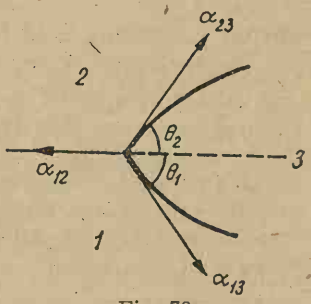


Fig. 78.

Considerații analoge sînt adevărate pentru contactul a trei corpuri dintre care nici unul nu este corp solid — o picătură de lichid (*3* în fig. 78) pe suprafața altui lichid (*1*), care se mărginește cu gazul (*2*). În acest caz, unghiurile de racord θ_1 și θ_2 se determină egalînd cu zero rezultanta celor trei forțe de tensiune superficială, adică suma vectorială

$$\alpha_{12}+\alpha_{13}+\alpha_{23}=0. \qquad (161.3)$$

În acest caz este clar că fiecare din mărimile α_{12}, α_{13}, α_{23} trebuie să nu fie mai mare decît suma și respectiv să nu fie mai mică decît diferența celorlalte două.

§ 162. Formarea de germeni la tranziţiile de fază

Dacă substanţa se află în stare metastabilă, atunci — mai devreme sau mai tîrziu — ea va trece într-o altă stare, eventual stabilă. De exemplu vaporii subrăciţi, cu trecerea timpului se vor condensa; lichidul supraîncălzit se transformă în vapori. Această tranziţie are loc în modul următor. Datorită fluctuaţiilor, în faza omogenă se formează mici „insule" ale noii faze; de exemplu, în vapori se formează picături de lichid. Dacă vaporii sînt faza stabilă, atunci aceste picături sînt întotdeauna instabile şi, cu trecerea timpului, vor dispare. Dacă, însă, vaporii sînt subrăciţi, la dimensiuni suficient de mari ale picăturilor formate, acestea fiind în stare de echilibru stabil, vor continua să crească în timp, apărînd ca centre de condensare a vaporilor. Pentru aceasta sînt necesare picături de dimensiuni suficient de mari, ca să se compenseze efectele energetice dezavantajoase ca urmare a apariţiei unei suprafeţe de separare între lichid şi vapori[1].

Astfel, există o anumită dimensiune critică minimă a germenului noii faze, apărută în faza metastabilă, pentru ca acest germene să poată deveni centrul de formare al acestei faze. Deoarece pentru dimensiuni mai mici sau mai mari decît cea critică este stabilă una sau alta dintre faze, atunci „germenele critic" se află în echilibru instabil cu faza metastabilă. Mai departe va fi vorba despre probabilitatea de apariţie a unor astfel de germeni[2]. Ca urmare a descreşterii rapide a probabilităţii fluctuaţiilor, pe măsura creşterii dimensiunilor lor, începutul tranziţiei de fază se determină prin probabilitatea de apariţie a germenilor cu exact aceste dimensiuni minime.

Să considerăm formarea germenilor în faze izotrope — formarea de picături de lichid în vapori subrăciţi sau de bule de vapori în lichid supraîncălzit. Germenele poate fi considerat sferic, căci, datorită dimensiunilor sale reduse, putem neglija complet influenţa cîmpului gravitaţional asupra formei sale. Pentru un germene în echilibru cu mediul ambiant avem, conform cu (156.2), $P'-P=2\alpha/r$, de unde rezultă raza germenului

$$r_{cr}=\frac{2\alpha}{P'-P} \tag{162.1}$$

(literele cu accent şi fără accent se referă peste tot la germene şi respectiv la faza metastabilă, de bază).

Conform formulei generale (112.1) probabilitatea w a apariţiei prin fluctuaţii a germenului este proporţională cu $\exp(-R_{min}/T)$, unde R_{min} este lucrul mecanic minim pe care trebuie să-l cheltuim pentru formarea germenului. Deoarece temperatura şi potenţialul chimic ale germenului coincid cu valorile acestor mărimi pentru mediu (faza de bază), acest lucru mecanic este dat de variaţia potenţialului Ω în procesul respectiv. Pînă la formarea germenelui, volumul fazei metastabile este $V+V'$, iar potenţialul

[1] Trebuie avut în vedere că mecanismul descris pentru formarea noii faze nu poate avea loc decît pentru substanţe suficient de pure. În practică, centrele de formare ale unei noi faze sînt impurităţi diverse — praf, ioni etc.

[2] Pentru calculul probabilităţii de apariţie a germenilor de dimensiuni arbitrare, care ilustrează relaţiile date, vezi problema 2.

$\Omega=-P(V+V')$. După formarea germenului de volum V', potențialul Ω al întregului sistem este $-PV-P'V'+\alpha\mathcal{S}$. De aceea

$$R_{min}=-(P'-P)V'+\alpha\mathcal{S}. \tag{162.2}$$

pentru un germene sferic $V'=\frac{4}{3}\pi r^3$, $\mathcal{S}=4\pi r^2$ și înlocuind pe r cu valoarea dată de (162.1), găsim

$$R_{min}=\frac{16\pi\alpha^3}{3(P'-P)^2}. \tag{162.3}$$

Ca și în § 156, să notăm cu P_0 presiunea ambelor faze (la o temperatură dată) la o suprafață plană de separare între acestea; cu alte cuvinte, P_0 este presiunea la care temperatura T dată este punctul obișnuit al tranziției de fază de la care se consideră supraîncălzirea sau subrăcirea. Dacă faza metastabilă este numai puțin supraîncălzită sau subrăcită, atunci diferențele $\delta P=P-P_0$, $\delta P'=P'-P_0$ sînt relativ mici și sînt legate prin relația (156.4)

$$v'\delta P'=v\,dP \tag{162.4}$$

unde v' și v sînt respectiv volumele moleculare ale germenului și fazei metastabile. Scriind în formula (162.3) $\delta P'-\delta P$ în loc de $P'-P$ și exprimînd $\delta P'$ prin δP din (162.4), găsim probabilitatea de formare a germenului într-o fază slab supraîncălzită sau slab subrăcită

$$w\sim\exp\left\{-\frac{16\pi\alpha^3v'^2}{3T(v-v')^2(\delta P)^2}\right\}. \tag{162.5}$$

Dacă este vorba de formarea de bule de vapori în lichidul supraîncălzit, atunci în această formulă se poate neglija v în comparație cu v' și avem în acest caz

$$w\sim\exp\left\{-\frac{16\pi\alpha^3}{3T(\delta P)^2}\right\}. \tag{162.6}$$

Pentru formarea de picături de lichid în vaporii subrăciți putem neglija, în (162.5), v' în comparație cu v, iar pentru v să punem $v=T/P\approx T/P_0$. Aceasta dă

$$w\sim\exp\left\{-\frac{16\pi\alpha^3v'^2P_0^2}{3T^3(\delta P)^2}\right\}. \tag{162.7}$$

Gradul de metastabilitate se poate determina prin diferența $\delta T=T-T_0$, în loc de δP, adică diferența dintre temperatura T a fazei metastabile (în echilibru cu care se află germenele) și temperatura T_0 de echilibru a ambelor faze la o suprafață de separare plană. Conform cu formula Clapeyron-Clausius, δT și δP sînt legate prin relația

$$\delta P=\frac{q}{T_0(v-v')}\,\delta T$$

unde q este căldura moleculară a tranziției din faza metastabilă în faza de germene. Înlocuind δP în (162.5), obținem probabilitatea de formare a germenului

$$w\sim\exp\left\{-\frac{16\pi\alpha^3v'^2T_0}{3q^2(\delta T)^2}\right\}. \tag{162.8}$$

Dacă vaporii suprasaturanți sînt în contact cu o suprafață solidă (pereții vasului), complet udată de lichidul respectiv, atunci condensarea lor se va produce fără formarea germenilor, direct pe această suprafață. În acest caz, formarea peliculei lichide pe suprafața solidă nu este legată de cheltuirea unui lucru pentru formarea unei suprafețe noi.

Formarea germenilor în interiorul unui cristal în timpul topirii poate avea, totuși, loc pentru condițiile cerute de încălzire dacă corpul este încălzit din interior și suprafața sa este menținută la o temperatură inferioară temperaturii de topire. Probabilitatea de formare de germeni depinde, în acest caz, de deformările elastice, care însoțesc apariția picăturilor de lichid în interiorul corpurilor solide.

Probleme

1. Să se determine probabilitatea de formare a germenilor de lichid pe o suprafață solidă pentru o valoare cunoscută (nenulă) a unghiului de racord θ.

S o l u ț i e. Germenele va avea forma unei calote sferice cu raza bazei $r\sin\theta$ (r fiind raza sferei corespunzătoare). Volumul său este

$$V=\frac{\pi r^3}{3}(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta);$$

suprafețele părții sale sferice și a bazei vor fi respectiv egale cu $2\pi r^2(1-\cos\theta)$ și $\pi r^2\sin^2\theta$. Folosind relația (161.1), care determină unghiul de racord, găsim că variația lui Ω_s la formaarea germenului este egală cu

$$\alpha\cdot 2\pi r^2(1-\cos\theta)-\alpha\cos\theta\cdot\pi r^2\cdot\sin^2\theta=\alpha\pi r^2(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta)$$

unde α este coeficientul de tensiune superficială la suprafața de separare a lichidului și vaporilor. Această variație a lui Ω_s este aceeași ca și cea care ar avea loc la formarea, în vapori, a unui germene sferic cu volumul V și cu tensiunea superficială

$$\alpha_{ef}=\alpha\left(\frac{1-\cos\theta}{2}\right)^{2/3}(2+\cos\theta)^{1/3}.$$

Corespunzător cu aceasta, relația căutată pentru formarea de germeni se obține din formulele deduse în text, înlocuind acolo α cu α_{ef}.

2. Să se afle probabilitatea de formare a unui germene de dimensiuni arbitrare.

S o l u ț i e. Privind faza metastabilă ca mediu exterior în care se află germenele, să calculăm lucrul mecanic necesar formării sale după formula (20.2): $R_{min}=\Delta(E-T_0S+P_0V)$ sau, deoarece în acest caz procesul are loc la temperatură constantă, egală cu temperatura mediului, $R_{min}=\Delta(F+P_0V)$. Pentru determinarea acestei mărimi este suficient să examinăm numai acea cantitate de substanță care trece în cealaltă fază (deoarece starea masei de substanță rămase în faza metastabilă este neschimbată). Notînd din nou mărimile care se referă la substanța în faza inițială și în noua fază, respectiv, cu litere neaccentuate și accentuate, avem

$$R_{min}=[F'(P')+PV'+\alpha\mathcal{O}]-[F(P)+PV]=\Phi'(P')-\Phi(P)-(P'-P)V'+\alpha\mathcal{O} \qquad (1)$$

[pentru germene care se află în echilibru nestabil cu faza metastabilă, am avea $\Phi'(P')=\Phi(P)$ și ne-am întoarce la (162.2)].

Presupunînd că gradul de metastabilitate este mic, avem: $\Phi(P')\approx\Phi'(P)+(P'-P)V'$, astfel că (1) se reduce la $R_{min}=n\,[\mu'(P)-\mu(P)]+\alpha\sigma$, unde $n=V'/v'$ este numărul de particule din germene. Pentru un germene sferic

$$R_{min}=-\frac{4\pi r^3}{3v'}\,[\mu(P)-\mu'(P)]+4\pi r^2\alpha. \qquad (2)$$

În domeniul de metastabilitate $\mu(P)>\mu'(P)$, astfel că primul termen (cel de volum) este negativ. Se poate spune că expresia (2) descrie bariera de potențial care trebuie escaladată la formarea unui germene stabil. Aceasta are un maxim pentru un r dat de

$$r=r_{cr}=\frac{2\alpha v'}{\mu(P)-\mu'(P)}$$

care corespunde dimensiunii germenului critic. Pentru $r<r_{cr}$ este avantajos din punct de vedere energetic să se micşoreze r şi germenele dispare; pentru $r>r_{cr}$ este avantajos de a creşte r şi germenele creşte[1].

§ 163. Imposibilitatea existenței fazelor în sisteme unidimensionale

Un interes principial îl prezintă problema posibilității existenței diferitelor faze în sisteme unidimensionale (liniare), adică sisteme în care particulele sînt situate în vecinătatea unei anumite linii. Considerațiile de mai jos ne permit să dăm un răspuns negativ la această întrebare: echilibrul termodidamic între două faze omogene, care sînt în contact într-un punct (şi care au dimensiuni oricît de mari — în lungime), este imposibil (*L. D. Landau*, 1950).

Pentru demonstrarea acestei afirmații să ne imaginăm un sistem liniar, format din segmente dispuse în serie, cu două faze alternative. Fie Φ_0 potențialul termodinamic al acestui sistem fără luarea în considerație a punctelor de contact între faze diferite; cu alte cuvinte, acesta este potențialul termodinamic al totalității segmentelor formate din cele două faze independente. Pentru luarea în considerare a punctelor de contact observăm că, formal, sistemul acesta poate fi tratat ca o „soluție" a acestor puncte în cele două faze. Dacă această „soluție" este slabă, atunci potențialul termodinamic Φ al sistemului va avea forma

$$\Phi=\Phi_0+nT\ln\frac{n}{eL}+n\psi$$

unde n este numărul punctelor de contact pe lungimea L. De aici

$$\frac{\partial\Phi}{\partial n}=T\ln\frac{n}{L}+\psi.$$

Pentru „concentrații" n/L suficient de mici (adică un număr nu prea mare de segmente de faze diferite), $\ln(n/L)$ este negativ şi mare în valoare absolută, astfel că

$$\frac{\partial\Phi}{\partial n}<0.$$

[1] Calculul lui R_{min} pentru $r=r_{cr}$ duce, se înțelege, la formula (165.2) obținută în text, dacă ne reamintim că în condițiile considerate $\mu(P)-\mu'(P)\approx(v-v')\delta P$.

În acest fel, Φ scade cu creşterea lui n şi, deoarece Φ trebuie să tindă către un minim, aceasta înseamnă că n trebuie să crească (pînă ce derivata $\partial\Phi/\partial n$ va deveni pozitivă). Cu alte cuvinte, ambele faze vor tinde să se amestece sub formă de segmente din ce în ce mai mici, ceea ce înseamnă că ele nu pot exista ca faze separate.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Indice alfabetic[1]

Adiabata Poisson 121
Amestec azeotrop 272
Ansamblu statistic 18

Capacitate calorică 51
Ciclu Carnot 61
Coeficienți viriali 214
Condensare Bose-Einstein 171
— retrogradă 272
Constantă Boltzmann 41
— chimică 121
Corp absolut negru 177

Diamagnetism Landau 162
Disocierea gazului 282
Distribuție microcanonică 21
— Planck 173

Echilibru incomplet 22
— statistic 15
Efect de Haas-van Alfvén 167
Energie de schimb 97, 230
Entropie de amestec 258

Fluctuații ale corzii 314
— cvasistaționare 329
Formula barometrică 111
— Kubo 360
— Rayleigh-Jeans 174
— van't Hoff 247
— Wien 174
Forță aleatoare 331

Gaz în rotație 111, 120
Grade de libertate termodinamice 244

Independență statistică 16
Indici Miller 377
Ipoteza ergodică 21

Legea lui Boltzmann 175
— Curie 147
— Debye 188
— Dulong și Petit 185
— Grüneisen 190
— Henry 250
— Kirchoff 177
— Konovalov 271
— Pascal 47
— de deplasare 175
— de distribuție 250

Ordonarea cristalelor 181
Orto- și parahidrogen 136
Oscilații acustice și optice 197

Paramagnetism Pauli 162
Peliculă monomoleculară 475
Pondere statistică 32, 128
Potențial chimic 73
— Ω 74
Punct Boyle 212
— de inversie la efectul Joule-Thomson 213

[1] Acest indice suplimentează cuprinsul cărții, fără să-l repete. În index sînt incluși termeni și noțiuni importante care nu apar direct în cuprins.

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

— de concentrații egale 266
— eutectic 273
— triplu 233

Randament 62
Rază de corelație 429
— Debye 244
Relații de dispersie 349
Reprezentare mică 380
Reversibilitate și ireversibilitate 39

Singularitate van Hove 198
Soluție ideală 260
Spațiul fazelor 12
Stare macroscopică 22
— metastabilă 67
— pură și mixtă 26
Steaua vectorului de undă 380
Structură magnetică 365
Subsistem 12
Sumă statistică 91

Temperatură caracteristică 187
— de degenerare 159
Teorema virialului 93
Teorema micilor variații 54
Termostat 34
Timp de relaxare 15

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Biblioteca de fizică
PROVENIENȚA
Prețul
41,00

Redactor: **RODICA DINU**
Tehnoredactor: **OLIMPIADA NISTOR**
Coperta: **SIMONA DUMITRESCU**

Bun de tipar: 24.02.1988. Coli tipar: 30,50.
C.Z.: 519.2:53.

Tiparul executat sub com. 274/1987, la
Întreprinderea Poligrafică „Crișana", Oradea,
str. Leontin Sălăjan nr. 105
Republica Socialistă România

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY